



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE OBJEMOVÉHO
MATERIÁLU Z PRÁŠKŮ MG A HAP**

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BULK MATERIALS PREPARED FROM MG AND HAP
POWDERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Vendula Kvapilová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1339/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Vendula Kvapilová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Doležal, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Příprava a charakterizace objemového materiálu z prášků Mg a HAp

Zadání bakalářské práce:

Bakalářská práce je zaměřena na procesy přípravy objemového materiálu slinováním při lisování za tepla z práškové směsi Mg a HAP a jeho následnou charakterizaci. Cílem bakalářské práce je návrh a komplexní zhodnocení technologie přípravy objemového materiálu a vlivu složení práškové směsi na výslednou strukturu a fyzikálně mechanické vlastnosti materiálů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Vendula Kvapilová
student(ka)

Ing. Pavel Doležal, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na přípravu a charakterizaci objemového materiálu z práškové směsi Mg a HAp lisováním za tepla. U připravených materiálů byl zkoumán vliv množství HAp v matrici Mg na výslednou strukturu vzorku a fyzikálně mechanické vlastnosti. Průběžné výsledky práce byly použity pro zpětnou vazbu při následné optimalizaci jednotlivých parametrů procesu přípravy objemového materiálu.

ABSTRACT

Bachelor thesis is focused on preparation and characterization of bulk material from the powder mixture of Mg and HAp by hot pressing. In the prepared materials were investigated the influence of the quantity of HAp in the Mg matrix on the structure and physical-mechanical properties. The results of the work were continuously used for feedback in the subsequent optimization of individual parameters of the bulk material preparation process.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčík, hydroxyapatit, prášková metalurgie, lisování za tepla, mechanické charakteristiky

KEYWORDS

Magnesium, hydroxyapatite, powder metalurgy, hot pressing, mechanical properties

KVAPILOVÁ, Vendula. *Příprava a charakterizace objemového materiálu z prášků Mg a HAp* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116333>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Pavel Doležal.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem citovala správně a úplně. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování

Ráda bych tímto poděkovala všem, co mi pomohli vypracovat tuto práci, zejména Ing. Pavlovi Doležalovi, Ph.D. a Ing. Michaelle Krystýnové za odborné vedení, vřelý přístup, cenné rady a připomínky. Zvláštní poděkování patří mojí rodině a příteli za podporu během celého období studia.

OBSAH

1. ÚVOD	6
2. CÍL PRÁCE	8
3. TEORETICKÁ ČÁST	9
3.1 Práškové materiály	9
3.1.1 Metody výroby práškových materiálů	9
3.1.2 Charakterizace kovových prášků	12
3.1.3 Zhutňování práškových materiálů	15
3.2 Materiály na bázi Mg a HAp	19
3.2.1 Hořčík a jeho vlastnosti	19
3.2.2 HAp struktura a vlastnosti	20
3.2.3 Binární systém Mg - HAp	21
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
4.1 Metodika a experimentální zařízení	30
4.2 Základní materiál	31
4.2.1 Charakterizace základního materiálu Mg	31
4.2.2 Charakterizace základního materiálu HAp	32
4.3 Příprava experimentálního materiálu	33
4.4 Struktura a vlastnosti experimentálního materiálu	34
4.4.1 Struktura binárních materiálů Mg - HAp	34
4.4.2 Mechanické vlastnosti materiálů	36
4.4.3. Fraktografické hodnocení	37
5. DISKUZE VÝSLEDKŮ	39
6. ZÁVĚRY	41
7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	42
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	47

1. ÚVOD

V dnešní době se kovové materiály mimo jiné využívají jako biomateriály, které napomáhají při hojení nebo výměně poškozených kostních tkání. Ve srovnání s keramickými nebo polymerními materiály mají kovy a jejich slitiny výhodu, díky vysoké mechanické pevnosti a lomové houževnatosti. Mezi běžně využívané kovové biomateriály patří vysoce pevné titanové slitiny, korozivzdorné oceli a kobaltové slitiny. Jedná se o materiály s vysokou korozní odolností v tělních tekutinách, způsobenou samovolnou tvorbou pasivních vrstev na jejich povrchu. V posledních letech se vedle korozně odolných biomateriálů rozvíjí i materiály biodegradovatelné a bioaktivní. Biodegradovatelné materiály se v těle rozkládají, korodují a nahrazují hojící se tkáň. Koroze materiálů je doprovázena uvolňováním látek do těla, které nesmí být pro naše tělo toxické, jinak by mohlo dojít k tvorbě zánětlivých ložisek a tím by se snížila celková biokompatibilita. Mezi výhody takového materiálu patří fakt, že není třeba operativní zákrok pro jeho vyjmutí, neboť se v těle postupně rozloží. Jedním ze zástupců biodegradovatelných materiálů je hořčík. Materiál, který po vložení do lidského těla interaguje s okolní tkání, se označuje jako bioaktivní. Implantát z bioaktivního materiálu postupně reaguje s okolními tělesnými tekutinami za současné tvorby biologicky aktivní látky – uhličitanu apatitu (CHAp), který se tvoří na povrchu implantátu. Jedná se o látku chemicky a krystalograficky ekvivalentní s minerální fází v kostech. Hlavními příklady těchto materiálů jsou syntetické hydroxyapatity a sklokeramika [1 - 4].

Hořčík je výjimečně lehký kov s hustotou $1,74 \text{ g.cm}^{-3}$. Ve srovnání s hustotou hliníku je hustota hořčíku 1,6 krát menší a v porovnání s ocelí dokonce 4,5 krát. Mezi výhody hořčíku patří jeho mechanické vlastnosti, které jsou blízké mechanickým vlastnostem kostní tkáně. Rozšíření hořčíkových slitin v medicíně však brzdí jejich vysoká korozní rychlost. Implantát, který je ve styku s tělní tekutinou postupně koroduje a současně vzniká nová tkáň. V tělní tekutině je obsažena řada organických a anorganických látek. Mezi anorganické látky se řadí Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a Cl^- ionty a mezi organické látky patří bílkoviny a aminokyseliny. Na korozi mají vliv zejména chloridové ionty, které ji urychlují. Při korozi hořčíkových slitin dochází k uvolňování plynného vodíku a alkalizaci okolního prostředí tkáně. Oba tyto děje brání růstu nové tkáně a celkově znesnadňují proces hojení [1, 2].

Hlavní složkou kostí je fosforečnan vápenatý, který je podobný svým složením a strukturou zástupci minerálu z apatitové skupiny. Jedná se o HAp, který je složen ze 40 % z vápníku a dalších přibližně 20 % tvoří fosforečnany. Jeho složení je vyhovující pro uplatnění v medicíně jako biomateriálu pro náhradu kostí. Pro lékařské účely se nejčastěji využívá makroporézní HAp, který má lepší kompatibilitu [5, 6].

Samotné kovové materiály mají výborné mechanické vlastnosti, ale nejsou dostatečně bioaktivní, zatímco keramické bioaktivní materiály mají výbornou biokompatibilitu a biologickou aktivitu. Kombinací kovového Mg a bioaktivního HAp vzniká materiál, který je pro živé buňky netoxický, nezápětlivý, neteratogenní, nemutagenní, nerakovinný a úspěšně napodobuje výhody biologického materiálu. Keramická část interaguje s biologickým systémem, zatímco kovová část zajišťuje pevnost a pružnost materiálu [7].

Prášková metalurgie se využívá k přeměně kovových i nekovových prášků do požadovaného tvaru předmětů pomocí lisování a slinování za teploty nižší, než je teplota tavení. Tato metoda se využívá k výrobě produktů s vlastnostmi, které nemůžeme připravit jinou technikou nebo tehdy, je-li daný proces ekonomicky výhodnější. Proces zahrnuje několik operací jako je příprava prášku, lisování, tvarování polotovaru, slinování a konečná úprava. Mezi výhody práškové metalurgie patří rychlost výroby, přesnost hotového výrobku a také nižší náklady na výrobu. V dnešní době je prášková metalurgie velmi rozšířená a můžeme ji najít téměř ve všech průmyslových odvětvích [8, 9].

2. CÍL PRÁCE

Bakalářská práce je zaměřena na procesy přípravy objemového materiálu slinováním při lisování za tepla z práškové směsi Mg a HAp a jeho následnou charakterizaci.

Cílem bakalářské práce je návrh a komplexní zhodnocení technologie přípravy objemového materiálu a vlivu složení práškové směsi na výslednou strukturu a fyzikálně mechanické vlastnosti materiálů.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Práškové materiály

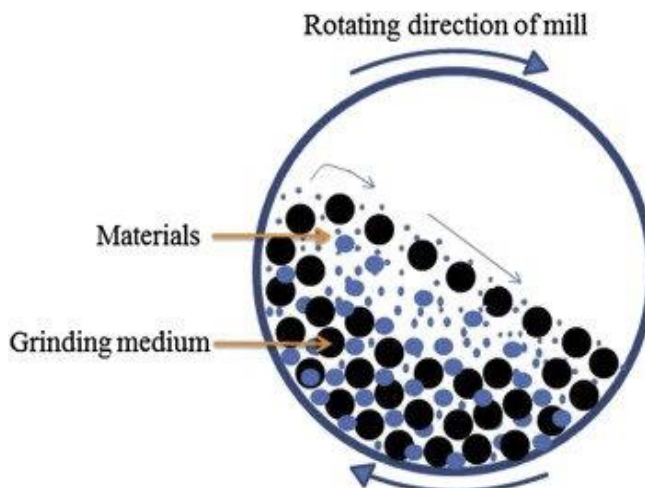
3.1.1 Metody výroby práškových materiálů

Základem práškové metalurgie je výroba práškových kovů, kovových slitin a sloučenin. K práškové metalurgii patří i zpracování výrobku do konečného tvaru, aniž by došlo k roztavení základních složek. Existují různé způsoby výroby kovových prášků, přičemž každá metoda nabízí odlišnou morfologii a čistotu částic. Při kterémkoli z výrobních postupů závisí vlastnosti hotového výrobku na povaze základního prášku, z něhož je vyroben. Tyto vlastnosti jsou dány parametry výrobního procesu základního prášku. Práškové materiály se v dnešní době vyrábějí například atomizací, mletím, redukcí kovových sloučenin či elektrolýzou [10, 11].

Drcení a mletí

Rychlost většiny chemických procesů se odvíjí od mezifázového povrchu pevné látky. Ke zvětšení povrchu se využívá rozmělnování, kdy dochází k zvětšování celkového povrchu materiálu. Mezi nejvyužívanější metody se řadí mletí. Výsledkem mletí jsou částice převážně o rozměrech menších než 1,25 mm. Obdobný proces, při kterém pak vznikají částice o velikosti větší, jak 1,25 mm se nazývá drcení [10, 12].

Jedním z nejpoužívanějších mlýnů je mlýn kulový obr. 3.1. Toto zařízení se používá k jemnému mletí tvrdých hmot. Srdce mlýnu tvoří buben, ve kterém jsou koule společně s melivem. Buben se otáčí kolem vlastní osy, kdy koule narážejí a trou o melivo, přičemž dochází k fragmentaci kovu až na jemný prášek. Prostor je přibližně ze 40 % vyplněn ocelovými koulemi a materiál vyplňuje prázdné prostory [10, 12].



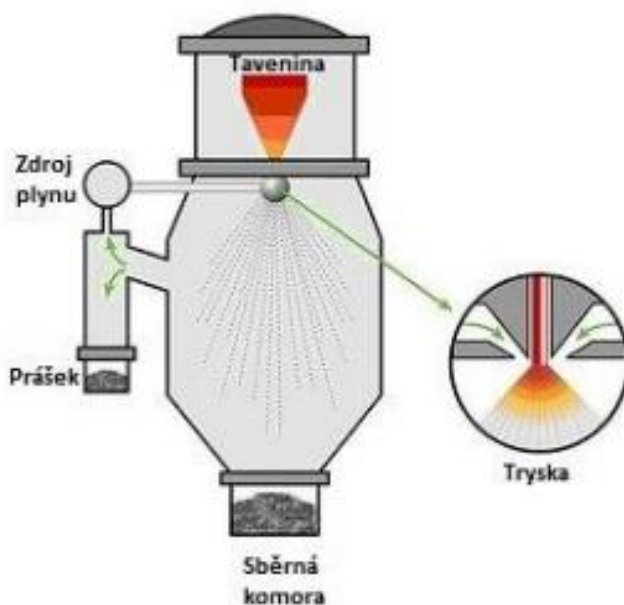
Obr. 3.1 Schématické znázornění kulového mlýnu: rotating direction of mill – směr otáčení mlýnu, materials – materiál, grinding medium – mlecí médium [13]

Atomizace

Mezi fyzikálně – mechanické způsoby výroby patří atomizace. Atomizace využívá k rozstříkávání taveniny daného kovu inertní plyn, proud tekutiny nebo odstředivou sílu. Výsledkem jsou mikroskopické kapičky. Technika atomizace je považována za jednu z nejpoužívanějších metod při výrobě práškových kovů a je vyobrazena na obr. 3.2. Důvodem je jednoduchost metody a také nízké náklady na provedení. Je zde však jeden faktor, kvůli kterému se musí vybrat vhodná atmosféra, a to je chemická reaktivita. Je to však jediná podmínka, která se musí splnit, neboť celý proces je nezávislý na fyzikálních a mechanických vlastnostech. Například hořík prudce reaguje s vodou a kvůli tomu nelze použít pro jeho přípravu atomizaci vodou [8, 10, 11].

Při atomizaci plynem vznikají částice o vyšší čistotě, než je tomu například u atomizace vodou a také mají pravidelnější tvar. Rozdíl mezi vodní atomizací a atomizací plynem spočívá v nahrazení vodního paprsku vhodným plynem, nejčastěji pak argonem, popřípadě dusíkem, které mimo jiné zabraňují tvorbě oxidické vrstvy. Jedním z problémů, které se zde objevují, je usazování kapek na stěnách nádrže z důvodu nedostatečného chlazení. Nutností je, aby velikost atomizační nádoby odpovídala míře chlazení. Částice připravené touto metodou dosahují velikostí, které jsou nepřímo úměrné druhé mocnině rychlosti plynu v trysce [8, 11].

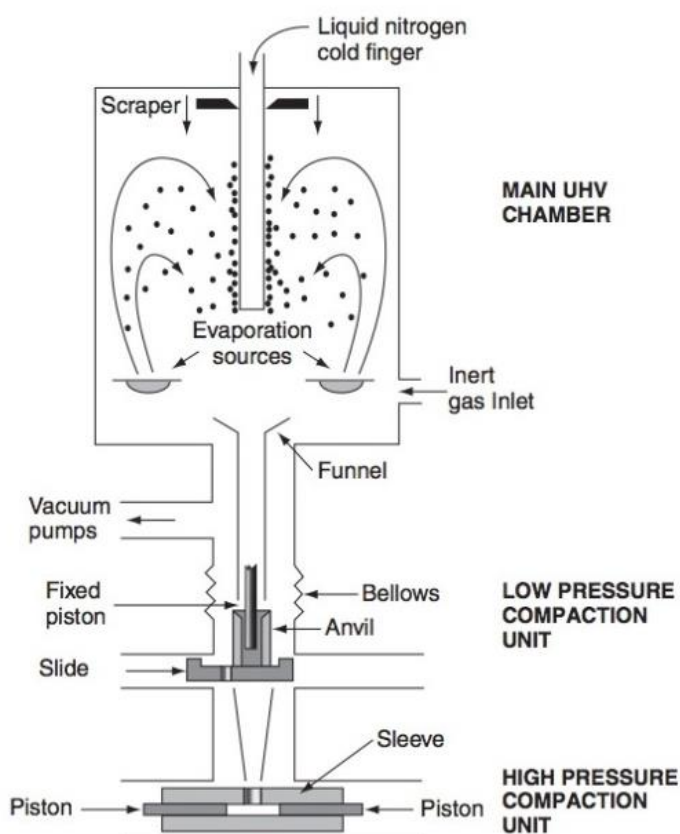
Mezi nevýhody atomizace patří použití žáruvzdorných trubíc, přes které postupně přechází tavenina kovu a dochází k uvolňování nečistot přímo do taveniny. Nečistoty v prášku působí negativně - snižují odolnost vůči únavovému namáhání. Druhým problémem při atomizaci plynem je ulpění atomu argonu v kapce kovu, kdy dochází ke zvětšení pórovitosti, a tím ke zhoršení mechanických vlastností [11].



Obr. 3.2 Schéma atomizace plynem [11]

Metoda kondenzace v inertním plynu

Podstatou metody kondenzace v inertním plynu je odpaření kovového zdroje za použití odporového ohřevu uvnitř komory, která byla předtím evakuována na vakuový tlak a následně vyplněna nízkotlakým inertním plynem, jako je helium. Kov se po vypaření sráží s atomy inertního plynu, kterým je komora vyplněna – obr. 3.3. Při srážce ztrácí atomy svou kinetickou energii a kondenzují ve formě malých částic. Kondenzací v inertním plynu lze připravit práškové částice o vysoké čistotě s úzkou distribucí velikostí částic. Ta se odvíjí od rychlosti vypařování a současně na to má vliv složení a tlak použitého plynu. Tímto způsobem můžeme připravit kovové prášky jako je například hořčík, ale také i nitridy, karbidy, oxidy a další [14, 15].



Obr. 3.3 Schéma metody kondenzace v inertním plynu: Main UHV chamber (UHV – ultra high vacuum) – hlavní komora ultra – vysokého vakua, liquid nitrogen cold finger – kolektor chlazený kapalným dusíkem, scraper – škrabka, evaporation sources – zdroje vypařování, low pressure compaction unit – nízkotlaká zhutňovací jednotka, funnel – nálevka, vacuum pumps – vývěvy, fixed piston – fixní píst, bellows – měchy, anvil – kovadlina, slide – posuvný kryt, high pressure compaction unit – vysokotlaká zhutňovací jednotka, sleeve – objímka, piston – píst [16]

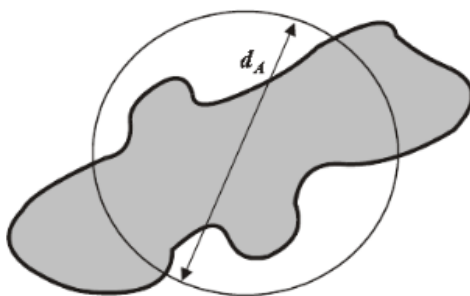
3.1.2 Charakterizace kovových prášků

Hlavními charakteristikami prášků jsou velikosti částic – granulometrie a tvary částic - morfologie. Mezi technologické vlastnosti prášků patří sypná hustota, tekutost, povrchová plocha a stlačitelnost, kdy potenciální oblasti jejich aplikace závisí na těchto vlastnostech. Všechny tyto atributy jsou při výrobě kontrolovány, protože mají vliv na objemové vlastnosti prášku [8].

Velikost částic

Veškeré částice připraveny shodnou technikou se od sebe liší. Nikdy nevzniknou částice o stejných rozměrech. Pomocí sítování, sedimentace nebo vzdušné separace je možno částice rozdělit dle velikosti. Zásadní je i distribuce částic, která by neměla být příliš vysoká kvůli rozdílné deformaci a zrodu pnutí v materiálu [8].

V reálném systému se vyskytují částice nepravidelného tvaru, a proto se jejich velikost určuje pomocí jednoho rozměru, kterým je průměr koule. Koule je s částicí rovnocenná – má identickou některou kvantifikovatelnou fyzikální vlastnost tzv. ekvivalentní průměr - obr. 3.4. Částice se však mohou mezi sebou spojovat ve větší celky a tento jev znesnadňuje určení ekvivalentního průměru [8, 10, 17].












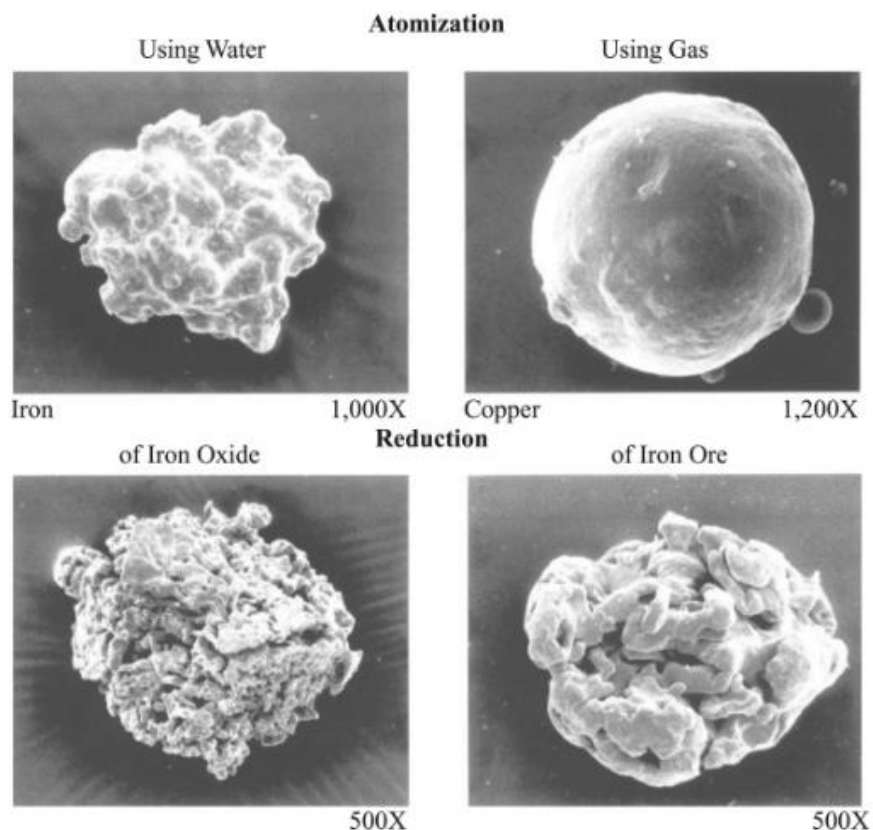
Obr. 3.4 Ekvivalentní průměr koule d_A [18]

Morfologie částic

U všech způsobů výroby závisí vlastnosti hotového výrobku na charakteru základního prášku, z něhož je vyráběn. Existují tedy různé způsoby výroby kovových prášků, kdy každá metoda nabízí odlišnou morfologii a vlastnosti částic. Tyto metody zahrnují drcení, obrábění, mechanické rozmělnování, elektrolyzu a další. Ke každému charakteristickému tvaru částice je přiřazena metoda – tabulka 3.1 a ilustrace typických práškových tvarů vyrobených některými z těchto způsobů je znázorněna na obr. 3.5. Kovové prášky musí vykazovat stálou charakteristiku prášku i při opakované výrobě. Například u kovových prášků, které se používají při výrobě aditiv, se předpokládá, že jsou nominálně kulovité a mají velikost distribuce částic takovou, aby usnadňovala balení, takže finální výrobek má dobré mechanické vlastnosti a je plně hustý [8, 19].

Tab. 3.1 Způsob přípravy, tvar částic a jejich ilustrace [8]

Způsob přípravy	Tvar částice	Ilustrace
Chemický rozklad	Jednodimenzionální jehlicový	
Chemický rozklad Mechanické Rozměňování	Nepravidelný tyčinkový	
Elektrolytický	Dvojdimenzionální dendritický	
Mechanické rozměňování	Vločkovitý	
Atomizace karbonylu (Fe) precipitací v roztoku	Třidimenzionální sférický	
Atomizace chemickým Rozkladem	Kulový	
Atomizace chemickým Rozkladem	Nepravidelný	
Redukce oxidů	Porézní	
Mechanická	Hranatý	



Obr. 3.5 Morfologie kovových prášků vyrobených výrobním postupem atomizace a redukce [19]

Stlačitelnost prášku

Stlačitelnost informuje o výši zhutnění práškového materiálu při působení vnějšího tlaku. Míra, jakou lze prášek stlačit se odvíjí od pevnosti materiálu. V průběhu procesu lisování dochází k deformaci prášku. Deformace je úměrná pevnosti prášku – čím pevnější materiál, tím horší deformace a současně menší stlačitelnost. Na stlačitelnost má dále vliv tvar, velikost, distribuce částic, vnitřní porosita a nejvíce měrná hmotnost prášku [8, 10, 11].

Složení a čistota prášku

Na začátku výroby je nutné provést studii v oblasti vstupních surovin z hlediska jejich kvality. Zahrnuje granulometrii, morfologii částice a homogenitu rozložení velikosti jednotlivých zrn. Kvalita výchozích látek je považována za zásadní pro kvalitu výsledného výrobku. Prvek se může v materiálu vyskytovat v různých stavech a je důležité pro další zpracování vědět v jakém stavu se nachází. Materiály velice často obsahují anorganické nečistoty, které mohou být různého původu a i tyto látky ovlivňují zpracování a konečné vlastnosti materiálu. Nečistoty se do prášku mohou dostat v průběhu jeho zpracování, popřípadě během jeho skladování či manipulace [8, 20].

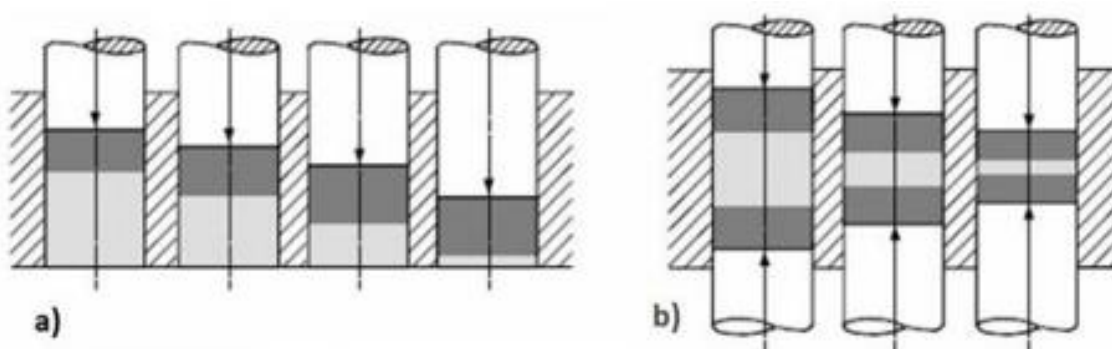
3.1.3 Zhutňování práškových materiálů

Zhutňování prášku se v současné době stává stále důležitějším průmyslovým výrobním procesem. Využívá se zejména pro výrobu produktů složitých geometrických tvarů. Fyzikální a mechanické vlastnosti komponentů práškové metalurgie jsou úzce spjaty s jejich konečnou hustotou. Hlavním zdrojem jakékoliv fyzické chyby v produktu vyplývá z nehomogenního rozložení hustoty uvnitř kompaktního prášku. Rozložení hustoty závisí na kombinaci mnoha faktorů - geometrický tvar, mechanické vlastnosti prášku, třecí vlastnosti práškového nástroje a lisovací cyklus [20, 21].

Pomocí zhutňování neboli formování dosáhneme požadovaného tvaru, rozměrů a vlastností výrobků z prášku. Cílem je snaha o dosažení homogenity zhutnění v celém objemu, minimální pórovitosti slinutého materiálu a zvětšení hmotností zhotovovaných výrobků s větší rozmanitostí. Lisy se dělí na mechanické a hydraulické, rozdíl mezi těmito lisy je v lisovací síle, kdy pro lisy mechanické se využívá síla do 1000 kN a lisovací rychlost je s porovnáním s lisy hydraulickými větší [8].

Lisování za studena

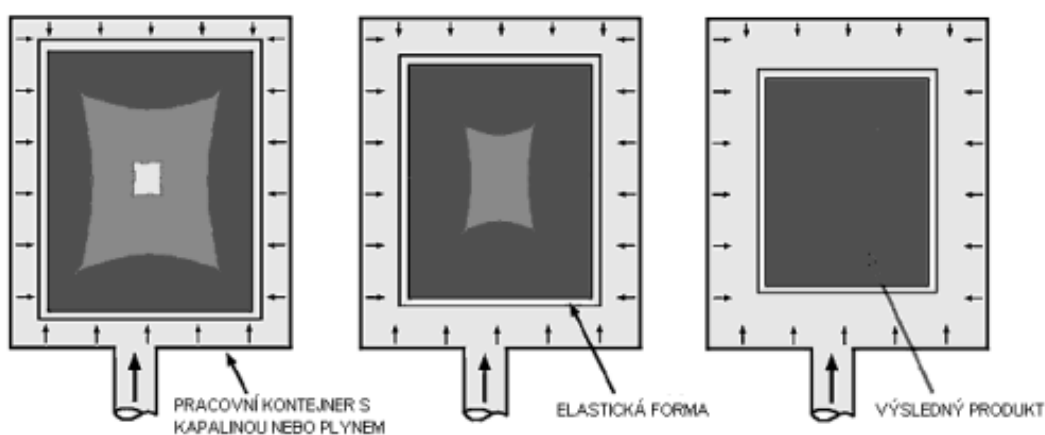
Lisování za studena je dnes běžně využívanou technikou, která využívá lisovnici složenou z horního razníku, dolního razníku a formy. Vlastnosti výlisku jsou předurčeny způsobem lisování. Na obr. 3.6 jsou vyobrazeny dva typy lisování, které jsou dány rozdílným působícím tlakem. Lisování oboustranné dominuje nad lisováním jednostranným. Při oboustranném lisování se předpokládá nejprůzračnější rozložení hustoty a konečná hustota výlisku, která je dána působením raznic z obou stran. Nejvyšší tlak při oboustranném lisování je na spojnici raznice s práškem a nejnižší ve středu výlisku. U jednostranného lisování dochází ke kontaktu raznice – materiál pouze v jednom místě, kde je největší tlak a s rostoucí vzdáleností klesá. Přítomnost jednoho pístu způsobuje nerovnoměrné rozložení hustoty, která je nahoře výlisku větší než v dolní části. Během lisování vzniká tření mezi práškem a stěnou lisovnice, ale také mezi jednotlivými částicemi prášku [8, 10, 20].



Obr. 3.6 Schematické znázornění lisování za studena, jednostranné lisování (a), oboustranné lisování (b) [10]

Izostatické lisování za studena

Jedná se o výrobní proces pro konsolidaci kovových a keramických prášků – obr. 3.7. Pomocí této metody můžeme dosáhnout značné hustoty, která může být ve srovnání s ostatními metodami až o 15 % vyšší. Aplikace tlaku na prášek je realizovaná pomocí kapalného média – voda, olej nebo směs glykolů. Důležitou roli hraje pouzdro z elastického materiálu, ve kterém se nachází prášek, protože za vysokého tlaku se musí chovat jako kapalina a za normálního tlaku jako pevná látka. Dalším úkolem formy je zabránění kontaktu prášku s kapalným médiem. Využívá se tlaků v rozmezí od 100 – 600 MPa, ale nejčastěji se aplikuje tlak nižší než 350 MPa. Izostatickým lisováním za studena se dají vyrobit objemné součásti. Výlisky mají dobré mechanické vlastnosti a dosahují vysokých pevností. Nevýhodou je složitý výběr materiálu na flexibilní formu [8, 20, 22].



Obr. 3.7 Schéma izotaktického lisování za studena [23]

Lisování za tepla

Lisování za tepla využívá kombinaci tlaku a teploty pro výrobu dílů s vysokou hustotou. Zvyšování míry zhuštění je dosahováno pomocí tlaku. Mechanismus zhuštění se mění s použitým materiálem a podmínkami tlaku a teploty. Jedním z materiálů, ze kterého se vyrábí formy a razidla je grafit, který má vhodné tepelné a mechanické vlastnosti. Formy a razidla mohou být vyrobeny také z oxidu hlinitého nebo karbidu křemíku [24].

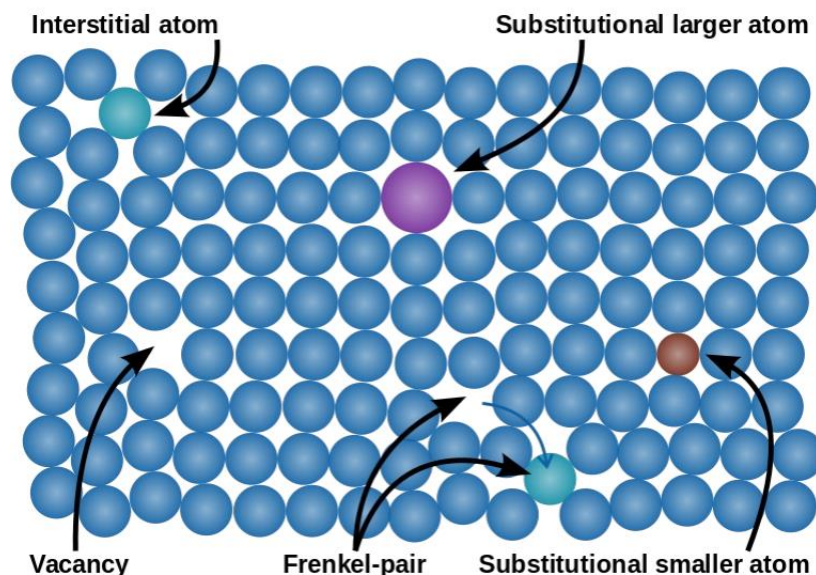
Při lisování se využívá řízená sekvence tlaku a teploty. Ve většině případů se tlak uplatňuje až po určitém zahřátí, protože při nižších teplotách by tlak mohl mít nepříznivý vliv jak na konečný výlisek, tak na samotný přístroj. Teploty jsou zde o několik set stupňů nižší, než při běžném slinování. Téměř úplné zhutnění nastává velmi rychle. Tato metoda je využívána zejména pro ty materiály, které se dají špatně slinovat [24].

Izostatické lisování za tepla

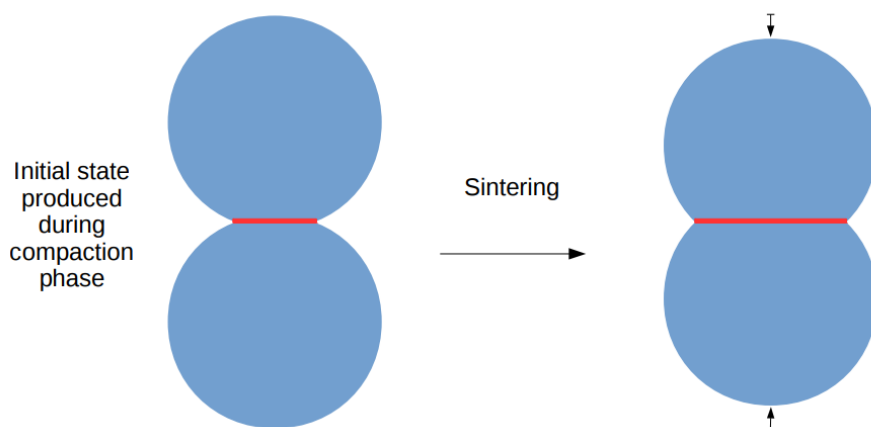
Současná aplikace tepla a hydrostatického tlaku vede ke zhutnění kompaktního prášku nebo jeho části. Na těleso působí rovnoměrně ze všech stran tlak inertního plynu. Zvyšování tlaku probíhá současně za zvyšování teploty. Tento proces je podobný izostatickému lisování za studena. Rozdílem je zvýšená teplota, která může být až 2000 °C a přenos tlaku, který je realizován pomocí plynu, například prostřednictvím čistého argonu. Aplikovaný tlak se pohybuje v rozmezí od 100 až 200 MPa. Při některých speciálních aplikacích se může použít tlak jak vyšší, tak i nižší. Využívají se i další plyny jako je dusík nebo helium, popřípadě se využívá směs těchto plynů. V některých případech lze použít i oxid uhličitý nebo vodík. Výběr plynu je důležitý, kupříkladu helium je v porovnání s argonem nebo dusíkem poměrně drahé a vodík může být v nesprávných koncentracích výbušný. Zavedení plynu na počátku procesu a během zahřívání vede k rozšiřování a zvyšování tlaku v peci mnohem efektivněji. Kladem této metody je zvýšení hustoty, odstranění vnitřní pórovitosti, dlouhá životnost dílů, zlepšení mechanických vlastností, zvýšení únavové životnosti, zvýšení houževnatosti a další. Tato metoda je zvláště důležitá pro slinuté karbidy s vysokou teplotou tání [8, 10, 24].

Slinování

Požadovaných vlastností konečného výrobku dosáhneme slinováním. Slinování je definováno jako tepelné zpracování prášku za zvýšené teploty pod teplotou tavení prášku. Cílem slinování je zvýšení soudržnosti výlisku. Slinování může probíhat současně s procesem zhutnění jako je tomu u slinování plazmovým výbojem nebo až po procesu zhutnění. Během slinování dochází k redukci vnitřních pórů uvnitř materiálu a k celkovému zhutnění, kterého docílíme dodáním tepla do systému. Jedním ze způsobů, kterým se částice při slinování spojují, je difuze atomů kovu. Tento děj je znázorěn na obr. 3.8 a transformace částic v průběhu slinování je na obr. 3.9. Z počátku bude probíhat pouze difuze povrchová, při zvýšení teploty začne docházet i k difuzi objemové i k vypařování a kondenzaci, difuzi dislokací apod. Na slinování má zásadní vliv teplota, tlak, atmosféra, rychlost ohřevu a chlazení [10, 20, 25].



Obr. 3.8 Děje při slinování: interstitial atom – intersticiální atom, substitutional larger atom – substituční větší atom, vacancy – volné místo, frenkel pair – frenkelův pár, substitutional smaller atom – substituční menší atom [26]



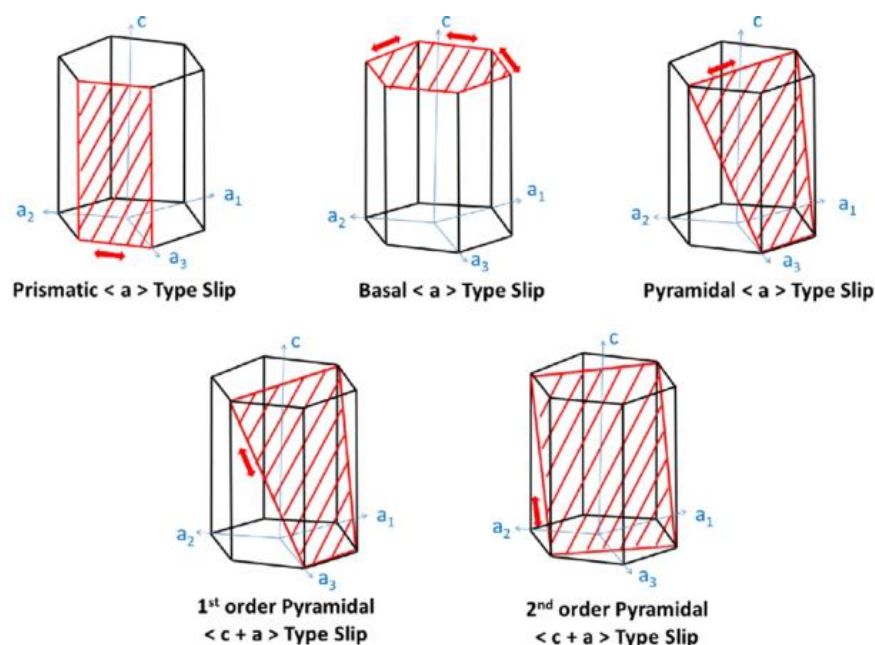
Obr. 3.9 Transformace částic během slinování: initial state produced during compaction phase – počáteční stav vytvořený během zhutňování, sintering – slinování [26]

Slinování dělíme do dvou kategorií. Vznikne-li v průběhu slinování tavenina, jedná se o slinování v kapalně fázi. Pokud tavenina nevzniká a dochází ke zhutnění prášku v tuhém stavu při slinovací teplotě, jedná se o slinování v tuhé fázi. Slinování v tuhé fázi lze rozdělit do dvou stádií, která se od sebe liší velikostí meziprostoru mezi slinovacími částicemi. V prvním stádiu dochází k formování krčků mezi původními částicemi, které je navzájem spojují. Ve druhém stádiu nastává transport látek různými mechanismy difuze, převážně pomocí objemové a povrchové. Respektive dochází k růstu zrn a poklesu pórovitosti, kdy hnací silou je snižování povrchové energie soustavy [20].

3.2 Materiály na bázi Mg a HAP

3.2.1 Hořčík a jeho vlastnosti

Hořčík patří mezi kovy alkalických zemin. V přírodě se nevyskytuje v čistém stavu, ale pouze ve sloučeninách jako je magnesit, dolomit či karnalit. Čistý hořčík je stříbrolesklý, měkký, tažný, kujný kov s nízkou měrnou hmotností $1,74 \text{ g.cm}^{-3}$, díky které je nejlehčím známým kovovým konstrukčním materiálem. Vysoká reaktivita hořčíku je způsobena přítomností dvou valenčních elektronů v s – orbitalu, které snadno odevzdává. Hořčík krystalizuje v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání HCP, kde mřížkové konstanty nabývají hodnot $a = 0,32092 \text{ nm}$ a $c = 0,52105 \text{ nm}$. Osový poměr c/a je 1,623. Ideální mřížkový osový poměr HCP odpovídá $c/a = 1,663$, a tedy tato hodnota je velmi blízká hodnotě osového poloměru hořčíku. Mřížka FCC má 12 skluzových systémů, zatímco mřížka HCP má pouze 3 skluzové systémy. Při deformaci skluzem dochází k pohybu dislokací v určitých krystalografických rovinách. Za pokojové teploty dochází u hořčíku pouze k deformaci podél jediné skupiny bazálních skluzových rovin. Při zvýšení teploty přibližně od 225°C se hořčík stává tvárnějším, protože dochází k aktivaci dalších skluzových rovin - obr. 3.10 [27, 28].

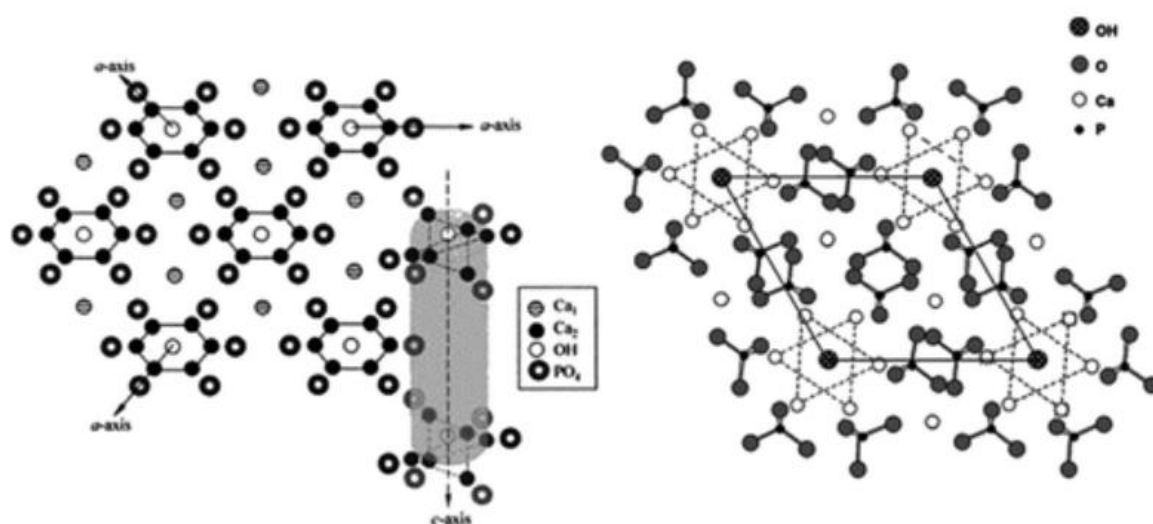


Obr. 3.10 Skluzové roviny hořčíku: prizmatický skluz, bazální skluz, pyramidální skluz, pyramidální skluz prvního druhu, pyramidální skluz druhého druhu [29]

Za atmosferického tlaku je teplota tání pro hořčík určena na 650°C a teplota varu na 1090°C . Při tuhnutí hořčíku dochází k jeho objemové změně, která je 4,2 %, a tedy objem hořčíku vzroste. Při ochlazení z teploty 650°C na 20°C je objemová změna hořčíku největší a objem vzroste o 5 %. Pro hořčík o čistotě 99,98 % je modul pružnosti při teplotě 20°C přibližně 40 GPa [27].

3.2.2 HAp struktura a vlastnosti

Hydroxyapatit je známý pod zkratkou HA či HAp. Jedná se o minerál z rodiny apatitů, jehož vzorec je $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, často psán jako $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$. Pod pojmem apatit se ukrývá skupina třech minerálů: HAp, fluórapatit a chlórapatit. Název je dán přítomností daných iontů v krystalové mřížce – OH^- , Cl^- , F^- . Jednotková buňka HAp je tvořena čtyřmi atomy vápníku, které jsou obklopeny devíti atomy kyslíku fosfátových skupin v poloze M1 a dalších šest atomů vápníku je obklopeno zbývajících šesti atomy kyslíku fosfátových skupin v poloze M2. M1 a M2 jsou krystalografické polohy pro všechny atomy vápníku - obr. 3.11. Ve struktuře jsou přítomny také chloridové ionty, fluoridové ionty a hydroxylové ionty ve formě nečistot, kde chloridové ionty způsobují oslabení struktury, zatímco fluoridové ionty a hydroxylové zvyšují pevnost apatitu. Obecný vzorec HAp je potom zapisován jako $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ [30, 31].



Obr. 3.11 Krystalová struktura HAp [30]

Čistý HAp je prášek bílé barvy a vyznačuje se výborným bioaktivním a biokompatibilním charakterem. HAp se využívá k regeneraci kostní tkáně, kdy velmi důležitým faktorem pro biomedicínské aplikace je velikost a morfologie částic. Přehled využívaných metod a velikost částic je uveden v tabulce 3.2. Příprava nanočástic HAp je velice náročná, jelikož částice musí mít správnou stechiometrii a krystalinitu. Nevýhodou HAp jsou jeho špatné mechanické vlastnosti. Je velmi křehký, a proto se používá pouze v malých rozměrech na místech s nízkým mechanickým zatížením. Využívá se v orální a ortopedické chirurgii, dále jako výplň kostních defektů nebo ve formě kompozitu jako kovová protéza [5, 32].

Tab 3.2 Přehled využívaných metod a velikost částic HAp [6, 33]

Metoda (zkratka)	Velikost částic [mikrometry]	Morfologie
Chemické vysrážení (CP)	>0,1	Různorodé
Hydrotermální (HT)	>0,05	Jehličky
Elektrospinning (ES)	10 × 10-30	Vlákna
Elektrospray (Esp)	75 × 40	-

3.2.3 Binární systém Mg - HAp

Hořčík se vyznačuje nízkou měrnou hustotou, a právě díky této vlastnosti se nabízí jako vhodný materiál v oblasti biomedicínských implantátů. Výhodou hořčíku je nejen jeho nízká hustota, ale také to, že pevnost v tahu a modul pružnosti se blíží vlastnostem lidské kosti na rozdíl od ostatních kovových biomateriálů. Rozdíly mezi hodnotami modulů pružnosti tkáně a daného implantátu by měly být co nejmenší, a to z toho důvodu, aby došlo ke správnému dorůstání nové kosti. V tabulce 3.3 jsou zaznamenány využívané materiály a jejich mechanické vlastnosti [2, 27, 34].

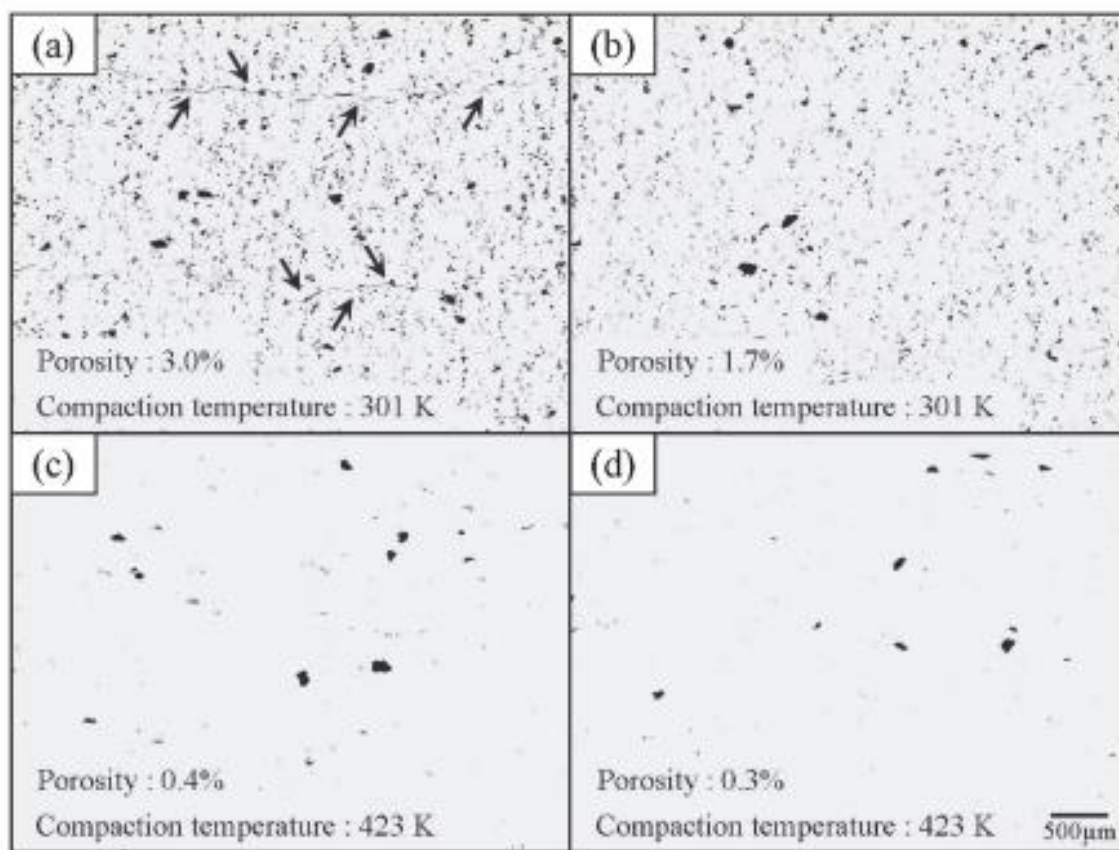
Tab. 3.3 Hustoty a mechanické vlastností různých typů biomateriálů a lidské kosti [1, 35, 36]

Materiál/tkáň	Hustota [g·cm ⁻³]	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti [GPa]
Titanové slitiny	~4,51	600-1100	110
Korozivzdorné oceli	~7,48 – 8,0	600-1000	200
Kyseliny polymléčné	~1,21	~30	~2
Hořčíkové slitiny	~1,74	150-450	40
Kost	~1,7 – 2,0	30-280	5-20

Hořčík je nezbytný pro lidský metabolismus a je součástí kostních tkání. Jedná se o čtvrtý nejvíce hojný kation v lidském těle. Právě přítomnost hořčíku v kostní tkáni je důvodem, proč by se mohl používat jako lehký, odbouratelný, nosný a ortopedický implantát, který by zůstal v těle v časovém měřítku 12 – 18 týdnů, zatím co kostní tkáň by se léčila a nakonec by byla nahrazena tkání přírodní. Na druhou stranu hořčík disponuje vlastnostmi, které omezují jeho biomedicínské aplikace. Jednou z těchto vlastností je rychlá a obtížně kontrolovatelná koroze, při které dochází k uvolňování plynného vodíku a alkalizaci okolního prostředí. Tělní tekutina je do jisté míry schopna absorbovat plynný vodík, avšak pokud vzniká rychle, dochází k tvorbě vodíkových kapes, které znesnadňují hojení. Dalším problémem je pak nedostatečná bioaktivita [1, 2].

V roce 2011 Iwaoka a Nakamura zkoumali, jak se mění vlastnosti a slinovatelnost práškových směsí hořčíku a hliníku v závislosti na teplotě při lisování za tepla. Ke studii byl využit prášek hořčík o čistotě 99,8 % a hliníkový prášek o čistotě 99,7 %. Průměrná velikost částic těchto prášků byla 140 μm pro hořčík a 122 μm pro hliník. Směsný prášek byl připraven přidáním 12 hm. % prášku hliníku k hořčíku a následně byla směs promíchána. Pro účel srovnání byl přichystán i čistý práškový hořčík a vzorky lisované za studena. Bylo využito jednoosého obousměrného lisování s tlakem 489 MPa při teplotě od 28 °C do 150 °C. Každý z kompaktních práškových směsí byl slinován v rozmezí od 400 do 460 °C v argonové atmosféře po dobu 60 minut [37].

Obr. 3.12 ukazuje distribuci pórů v podélném řezu výlisku. Z výzkumu vyplynulo, že póry byly homogenně distribuovány téměř za všech podmínek. K výraznému snížení porozity došlo při 150 °C a platí, že se zvyšující se slinovací teplotou porozita klesá, protože rostoucí teplota způsobuje větší kontakt mezi práškovými částicemi. Přidání hliníkového prášku také vyvolalo mírný pokles porozity, neboť deformovatelnost hliníku je mnohem lepší než u hořčíku [37].

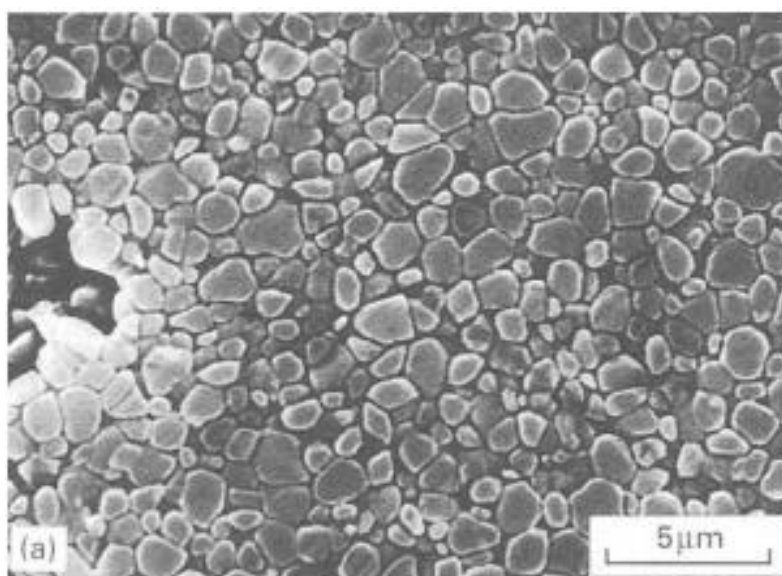


Obr. 3.12 Rozložení pórů v podélném řezu výlisku – (a) čistý hořčík lisovaný za studena, (b) směs prášků Mg a Al lisovaných za studena, (c) čistý hořčík lisovaný za tepla, (d) směs prášků Mg a Al lisovaných za tepla. Porosity – porozita, compaction temperature – teplota lisování [37]

V další práci R. Halouani, D. Bernache-Assolant, A. Ababou a E. Champion zkoumali, jak se mění zhuštění, pevnost, houževnatost a mikrostrukturu HAp při lisování za tepla. Ve výzkumu se využilo slinovacího prostředku - fosforečnanu sodného. Teoretická hustota HAp byla určena na $3,156 \text{ g.cm}^{-3}$, naměřená pomocí Archimedova zákona [38].

Pro přípravu hydroxyapatitového materiálu byl využit komerční prášek Bioland. Materiál se kalcinoval při 750°C a následně se rozdrtil na malé aglomeráty. Průměrná velikost částic se pohybovala okolo 45 nm . Čistý prášek byl slinutý na vzduchu a lisováním za tepla, při různých teplotách, za konstantního tlaku 20 MPa v argonové atmosféře. Lisovalo se při teplotách 900°C , 1000°C , 1040°C , 1100°C , 1150°C , 1200°C a 1250°C po dobu 30 minut. Přísada Na_3PO_4 byla použita díky její biokompatibilitě a chemické podobnosti s Li_3PO_4 , u které se zjistilo, že zvyšuje zhuštění procesu HAp a také se předpokládalo, že Li_3PO_4 podporuje tvorbu kapalné fáze během slinování [38].

Z výzkumu vyplynulo, že relativní hustota a průměrná velikost zrna čistého HAp při lisování za tepla při tlaku 20 MPa v argonové atmosféře je úměrná rostoucí teplotě. Relativní hustota se zvýšila z $87,1 \%$ na $99,2 \%$ zvýšením teploty z 1000°C na 1250°C a velikost zrna se zvýšila z $0,10 \mu\text{m}$ na $0,75 \mu\text{m}$. Již po 30 minutách slinování v argonové atmosféře při teplotě 1100°C a tlaku 20 MPa byla hodnota relativní hustoty $98,8 \%$, zatímco stejný prášek slinutý na vzduchu při 1100°C po dobu 5 hodin a při 1250°C po dobu 30 minut dosahoval hodnoty relativní hustoty pouze 89% a $95,5 \%$. Aplikovaný tlak způsobuje zvýšení míry zhuštění, snížení slinovací teploty a doby potřebné ke zhuštění HAp, což následně zabraňuje růstu zrna. Typická mikrostruktura HAp lisovaného za tepla je na obr. 3.13 [38].

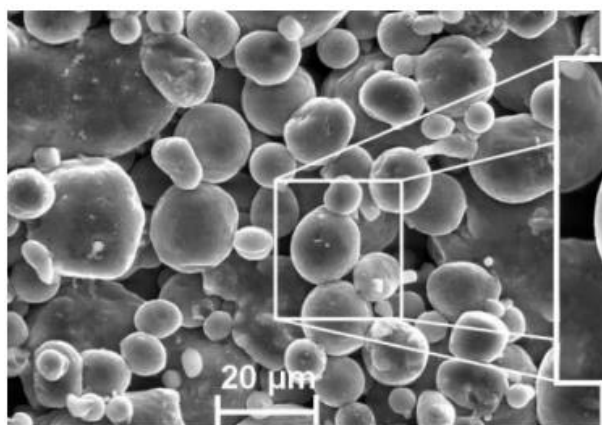


Obr. 3.13 Mikrostruktura HAp lisovaného za tepla [38]

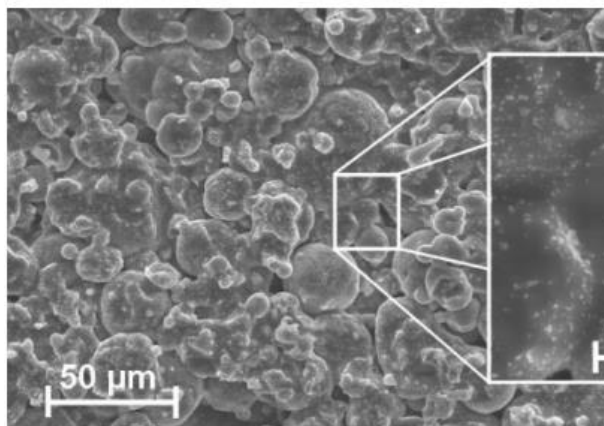
Slinování hořčíku je silně inhibováno stabilní oxidovou vrstvou, která se tvoří na povrchu hořčíku, který se dostane do kontaktu se vzduchem. Martin Wolff, Thomas Ebel a Michael Dahms v roce 2010 zkoumali, jak tuto vrstvu během slinování rozpustit a jak zlepšit celkový proces zhutnění [39].

Aby se zabránilo tvorbě oxidové vrstvy na povrchu materiálu, musela být zajištěna ochrana vzorku před kyslíkem během tepelného zpracování. Slinování proto probíhalo ve vysoce čisté atmosféře inertního plynu. Jako základní materiál byl použit sférický prášek hořčíku o čistotě 99,96 %, s velikostí částic menší než 45 μm . Prášek se rozmělnil v laboratorní třecí misce po dobu 10 minut. Ke slinování se využilo kelímku, jehož vnější plášť byl pokryt molybdenem a vnitřní část kelímku byla z inertní oceli. Kelímek byl naplněn vzorkem a práškovým hořčíkem, který plnil funkci látky s vysokou afinitou ke kyslíku (getter). Slinování probíhalo v teplotním rozsahu 610 $^{\circ}\text{C}$ až 630 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 64 hodin v inertním plynu [39].

Čistý hořčík - getter byl umístěn do kelímků třemi různými způsoby. První sada vzorků byla plně obklopena látkou s vysokou afinitou ke kyslíku, druhá pouze z části a u třetí sady vzorků se látka nevyskytovala. Getter neboli příjemce byl záměrně umístěn uvnitř vakuového systému za účelem zlepšení účinnosti tohoto vakua tím, že vyčistí nežádoucí kontaminanty. Jeho přítomnost ovlivnila výsledky slinování a rozhodla o charakteristice materiálu. Konkrétně měl vliv na pevnost v tahu, mez kluzu a zbytkovou pórovitost. Pouze celkové obklopení vzorku práškovým hořčíkem vedlo k nejvyšší pevnosti, nejvyšší deformovatelnosti a nejnižší poréznosti, protože getter fungoval jako štít, který zabránil vzorku kontakt s kyslíkem. Pevnost v tahu se zlepšila z 29 MPa na 167 MPa a mez kluzu z 18 MPa na 35 MPa při celkovém obklopení vzorku gettrem. Na obr. 3.14 a 3.15 je vidět rozdíl mezi materiálem, který není po slinování obklopen látkou s vysokou afinitou ke kyslíku a materiálem zcela obklopeným touto látkou [39].



Obr. 3.14 Struktura slinutého Mg [39]

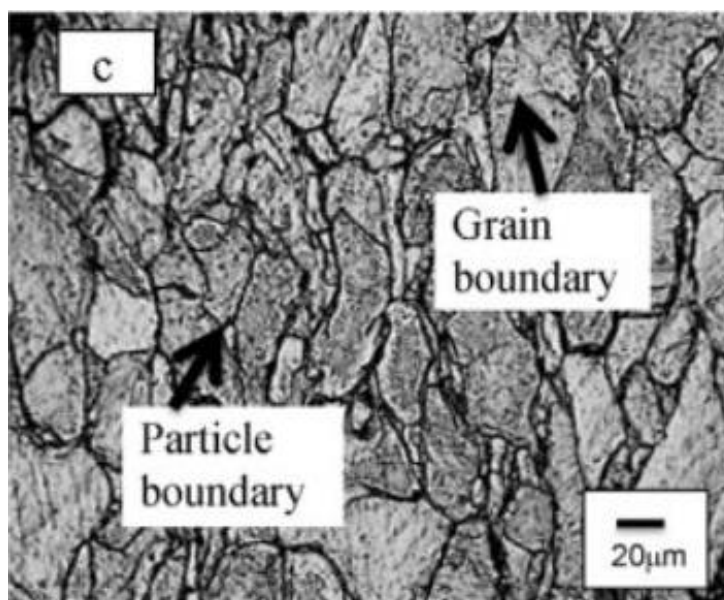


Obr. 3.15 Struktura slinutého Mg v přítomnosti ochranné látky [39]

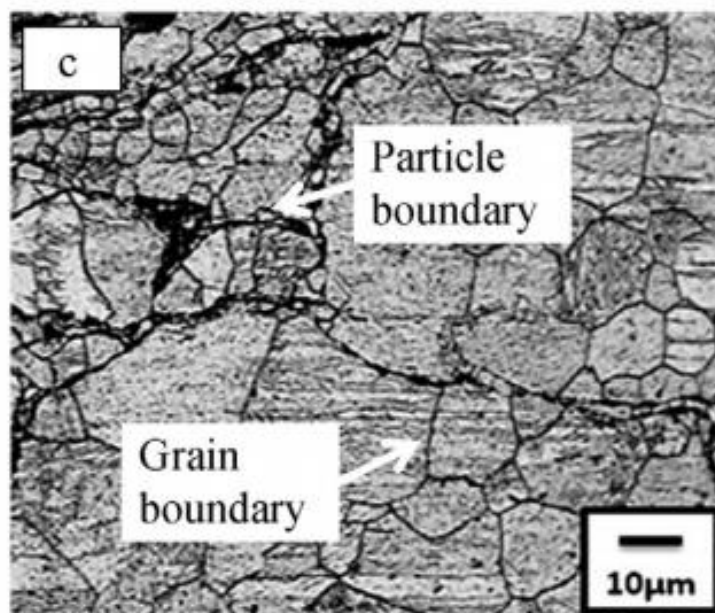
V roce 2011 Wan Muhammad, Sajuri, Mutoh a Miyashita zkoumali mikrostrukturu a mechanické vlastnosti připravených hořčkových kompozitů technologií (SPS) jiskrového plazmového slinování [40].

Prvním matricovým materiálem byl práškový hořčík s průměrnou velikostí částic 180 μm a druhým matricovým materiálem byla hořčíková slitina AZ31 s velikostí částic v rozmezí od 10 do 200 μm . Slinování probíhalo v teplotním intervalu od 455 $^{\circ}\text{C}$ do 585 $^{\circ}\text{C}$ při tlaku 60 MPa po dobu pěti minut [40].

Pomocí SPS byly zjištěny vhodné teploty pro slinování kompozitů s čistým hořčíkem a kompozitů se slitinou AZ31, které byly 585 $^{\circ}\text{C}$ a 552 $^{\circ}\text{C}$. Mikrostruktura ukázala, že vzorky byly dobře slinuté, bez pórů ovšem počáteční hranice výchozích částic byly viditelné jak u kompozitů s hořčíkem, tak se slitinou AZ31 – obr. 3.16 a 3.17. Nedokonalé spojení částic bylo zapříčiněné přítomností oxidové vrstvy na povrchu materiálu. Relativní hustota byla téměř konstatní bez ohledu na teplotu slinování stejně tak, jako tvrdost materiálu. U Mg kompozitů byla nejvyšší dosažená relativní hustota 99,8 % a u kompozitů se slitinou AZ31 byla vypočtena na 98,2 %. Tvrdost se pohybovala okolo 600 MPa pro Mg a 390 MPa pro slitinu AZ31. Pevnost v tahu se výrazně zlepšovala s rostoucí slinovací teplotou. Nejvyšší pevnost v tahu – 120 MPa byla pro práškový hořčík dosažena při slinovací teplotě 585 $^{\circ}\text{C}$. U slitiny AZ31 se pevnost v tahu zvýšila z 50 MPa na 160 MPa zvýšením teploty ze 455 $^{\circ}\text{C}$ na 552 $^{\circ}\text{C}$. Z výzkumu vyplynulo, že tyto teploty jsou nejvhodnější slinovací teploty pro hořčík a pro slitinu AZ31 a současně se jedná o teploty, při kterých dosahují materiály nejlepší mechanické vlastnosti [40].



Obr. 3.16 Mikrostruktura vzorlu Mg slinutého při 585 $^{\circ}\text{C}$ metodou SPS (grain boundary – hranice zrna, particle boundary – hranice částic) [40]

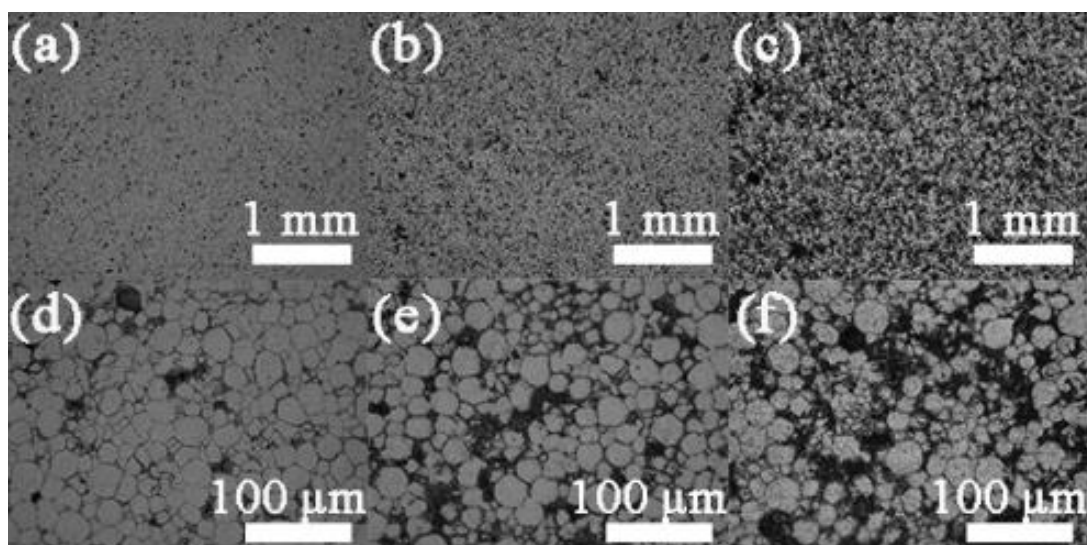


Obr. 3.17 Mikrostruktura vzorku AZ31 slinutého při 585 °C metodou SPS
(grain boundary – hranice zrna, particle boundary – hranice částic) [40]

Nedostatečnou bioaktivitu hořčíku lze snížit přidavkem bioaktivních keramických pojiv, jako je hydroxyapatit. Guangyao Xiong, Yanjiao Nie, Dehui Ji a další zkoumali kompozitní materiál hydroxyapatit s hořčíkem, připravený pomocí práškové metalurgie mikrovlnným slinováním. Mikrovlnné asynchronní slinování má oproti běžnému slinování zvýšením teploty výhodu, kvůli výrazně zkrácené době slinování. Ve výzkumu byly zhotoveny kompozity HAp/Mg s různým obsahem HAp, u kterých se vyhodnotila jejich mikrostruktura, mechanické, korozní a biologické vlastnosti. Podle předchozí studie se jedná o metodu, díky které může být dosaženo vyšší hustoty, lepší mikrostruktury a vyšší pevnosti v relativně kratší době ve srovnání s konvekčními pecemi [41].

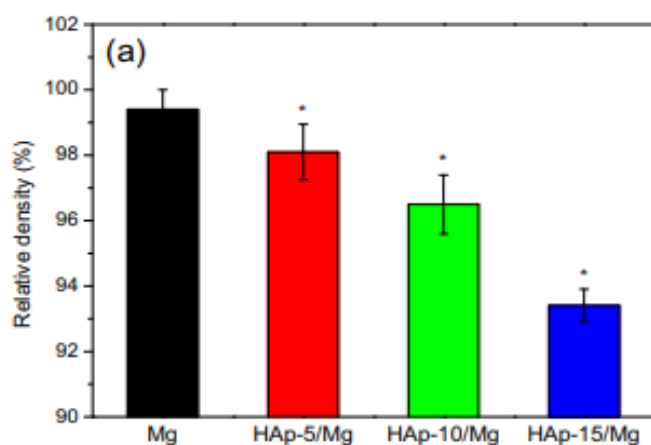
Pro experiment byl použit prášek hořčík o čistotě 99,75 % s průměrnou velikostí zrn 40 μm a HAp prášek o čistotě 99,5 % s velikostí přibližně 20 μm. Prášky Mg a HAp byly míchány kulovým mlýnem po dobu 4 hodin. Obsah HAp ve směsích byl 5, 10 a 15 hm. %. Směsi byly lisovány za studena v ocelové válcové lisovnici při tlaku 50 MPa. Následovalo zhutnění slinováním při 500 °C v mikrovlnné peci po dobu deseti minut v argonové atmosféře a poté došlo k ochlazení na laboratorní teplotu. Byla pozorována distribuce HAp částic v Mg matrix pomocí optického mikroskopu, dále byla měřena hustota a mechanické vlastnosti připraveného kompozitu [41].

Obr. 3.18 ukazuje obrazy z optického mikroskopu průřezů kompozitů HAp/Mg s různým obsahem HAp. Obrázky a-c s malým zvětšením jednoznačně potvrzují rovnoměrnou distribuci částic HAp – černé oblasti. Nicméně při větších zvětšeních lze vidět na obrázku přítomnost shluků HAp, které se zvyšují se zvyšujícím se obsahem HAp obr. d – f [41].

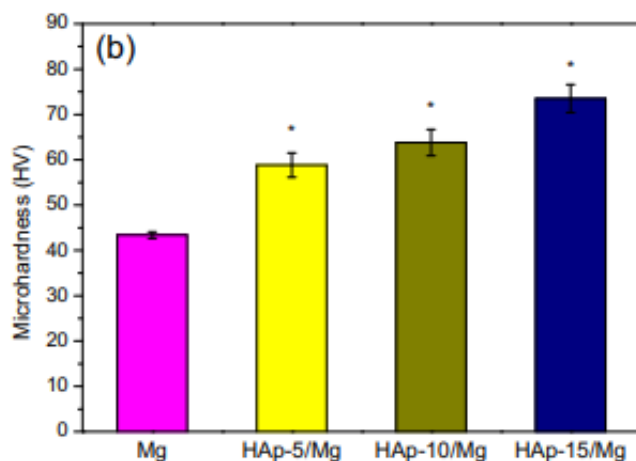


Obr. 3.18 Optická mikroskopie Mg-5HAp (a, d), Mg-10HAp (b, e), Mg-15HAp (c, f) [41]

Příliš mnoho shluků HAp je škodlivé pro mechanické vlastnosti a korozní odolnost HAp/Mg kompozitů, což je důvodem, proč by měl být zvolen vhodný obsah HAp. Na obr. 3.19 je znázorněna relativní hustota různých kompozitů HAp/Mg. Je třeba podotknout, že čistý Mg dosahuje vysoké relativní hustoty 99,4 % i přes krátkou dobu slinování – 10 minut. To naznačuje, že slinování mikrovlnným zářením je velmi účinným zhutněním hořčíku. Relativní hustota kompozitů Mg-15HAp/10HAp/5HAp je 93,4 %, 96,5 % a 98,1 %. Z toho lze usoudit, že zabudování HAp do matrice hořčíku zhoršuje proces zhutnění kompozitů HAp/Mg [41].



Obr. 3.19 Relativní hustota hořčíku a kompozitů HAp/Mg [41]



Obr. 3.20 Mikrotvrdost hořčíku a kompozitů HAp/Mg [41]

Obr. 3.20 ukazuje mikrotvrdość čistého hořčíku a různých kompozitů HAp/Mg, u kterých je mikrotvrdość výrazně vyšší, než u čistého Mg. Tento jev lze vysvětlit přítomností částic HAp. Mikrotvrdość obecně roste s rostoucím obsahem HAp [41].

Z ohybových vlastností, tedy pevnosti v ohybu, modulu pružnosti a průhybu bylo zjištěno, že začlenění HAp zlepšuje pevnost v ohybu a modul pružnosti, avšak průhyb klesá s přidávkem částic HAp v porovnání s čistým hořčíkem. Pevnost v ohybu se zlepšuje z 164,7 MPa na 169,6 MPa zvýšením obsahu HAp z 5 na 15 hm. % a modul pružnosti se zvětšuje z 26,7 GPa na 31,3 MPa. Ze tří kompozitů má Mg-10HAp největší pevnost v ohybu – 191,4 MPa a největší modul pružnosti – 35,8 GPa. Nižší pevnost v ohybu a modul pružnosti Mg-15HAp v porovnání s Mg-10HAp je pravděpodobně díky aglomeraci hydroxyapatitových částic a kvůli výsledné nižší relativní hustotě. Narozdíl od pevnosti v ohybu a modulu pružnosti průhyb klesá s rostoucím obsahem HAp [41].

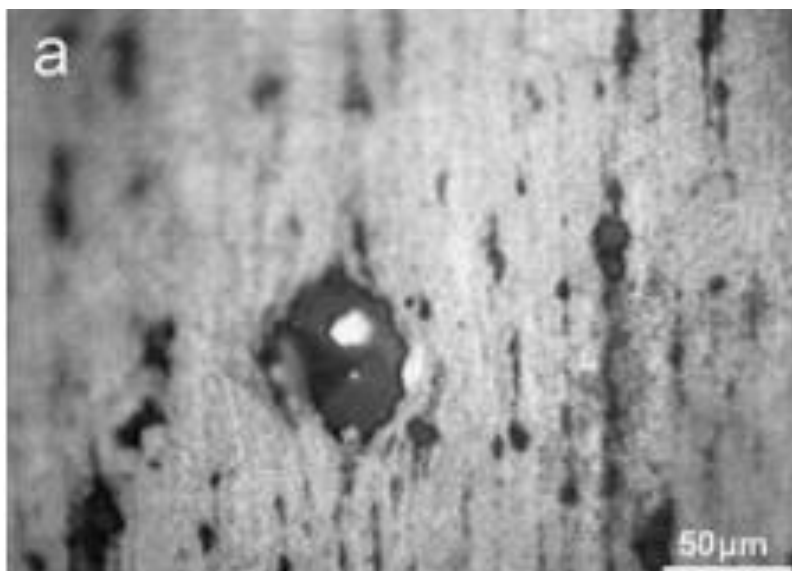
Ve výzkumu bylo dokázáno, nejen že kompozity HAp/Mg připravené mikrovlnným slinováním disponují lepšími mechanickými vlastnostmi ve srovnání s čistým hořčíkem, ale také to, že přidávkem HAp lze regulovat vývoj vodíku. Rychlost vývoje vodíku byla měřena pomocí simulované tělesné tekutiny (SBF), do které byly vzorky ponořeny za současného monitorování vývoje vodíku. Z počátku byla rychlost vývoje vodíku vysoká, ale po 24 hodinách dosáhla konstantní hodnoty u všech vzorků. Pro Mg-15HAp byla rychlost vývoje vodíku po 24 hodinách 0,04 ml/mm²/h a pro Mg-5HAp 0,055 ml/mm²/h. Přítomnost HAp má pozitivní vliv na vývoj vodíku, protože jej neuvolňuje na rozdíl od hořčíku [41].

V další studii [42] Witte, Feyerabend, Maier a další zkoumali hořčíkové slitiny s regulovatelnou rychlostí koroze a požadovanými mechanickými vlastnostmi. Ve výzkumu byl použit kompozit s kovovou maticí (MMC) na bázi hořčíku – AZ91D a jako výztuž byly použity částice HAp.

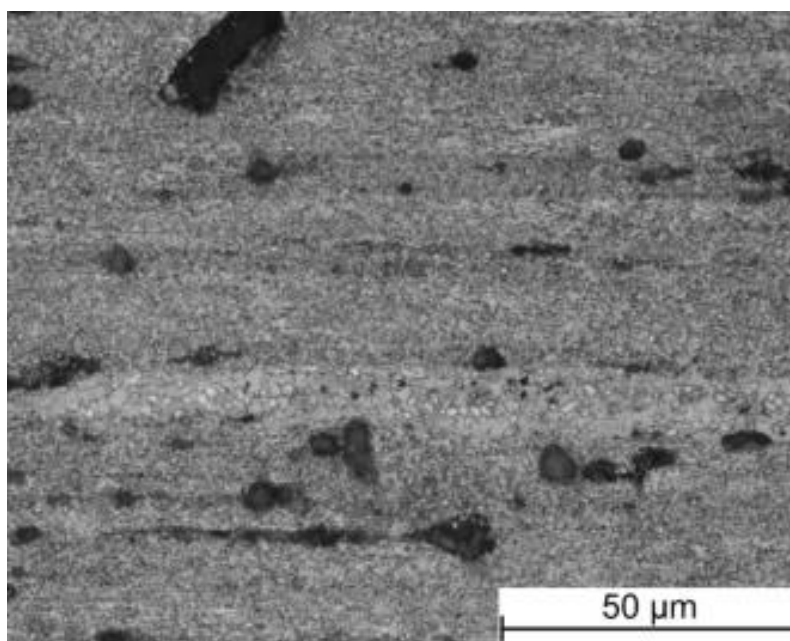
MMC byl vyroben smícháním 20 hm. % HAp s velikostí částic 44 μ m a smícháním hořčíkové slitiny AZ91D, kde se velikost částic pohybovala okolo 30 μ m. Směs byla protlačována při 400 °C otvorem průtlačnice o velikosti 18 mm a protlaček se následovně mechanicky opracoval. Vzorky AZ91D byly připraveny z komerčně dostupných standartních ingotů dodávaných společnostmi Hydro Magnesium [42].

Mikrostruktura hořčíkové matrice sestávala z malých zrn o velikosti 1 až 5 μ m a současně byly v matici přítomny pásy větších zrn, u kterých nedošlo k úplné deformaci počátečních částic. Apatitové konglomerace byly ve vzorku nehomogenně rozloženy a pod mikroskopem byly vidět jako černé formace různých velikostí – obr. 3.21. Velikost částic HAp se pohybovala od méně než mikrometru až po 20 μ m [42].

Měření tvrdosti podle Vickerse (HV0,1) ukázalo, že velikost a distribuce částic HAp může měnit celkovou tvrdost kompozitního materiálu ve srovnání s čistým hořčíkem. Nízká tvrdost 63 HV0,1 byla pozorována u vzorků s velkými a nehomogenně rozloženými částicemi HAp, zatímco jemnější a homogenněji rozložené konglomeráty vedly k vyšší tvrdosti 98 HV0,1 – obr. 3.22. HAp částice ve vzorku mohou ovlivnit celkovou tvrdost kompozitního materiálu ve srovnání s hořčíkovou slitinou až do 80 HV0,1 [42].



Obr. 3.21 Mikrostruktura kompozitu zobracující konglomeráty HAp [42]



Obr. 3.22 Černé inkluze představující aglomerované částice HAp v matrici AZ91D [42]

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Metodika a experimentální zařízení

Tvar a velikost částic prášků Mg a HAp byly zjištěny prostřednictvím rastrovacího elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS 10 (SEM), čistota prášků byla hodnocena metodou energiově disperzní analýzy (EDS).

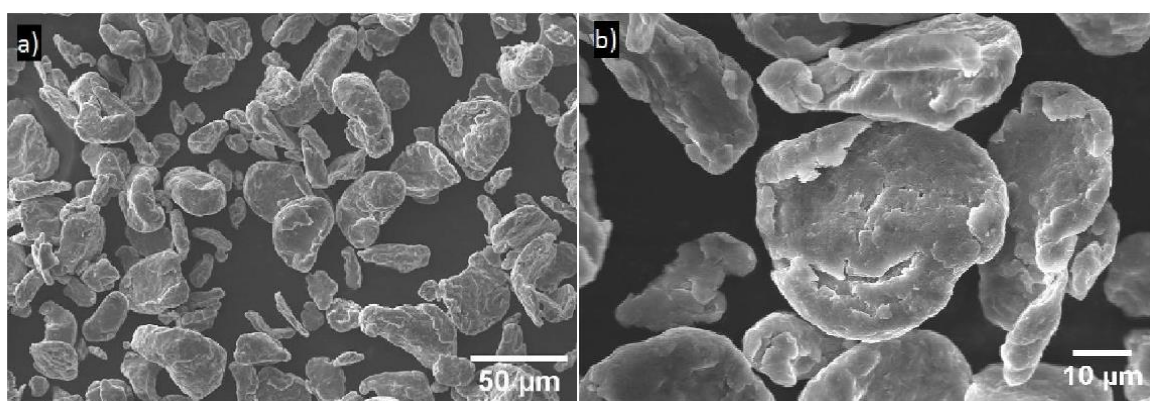
Pomocí rozbrušovacího přístroj Secotom 50 se vylisované tablety rozdělily na menší části. Středové oblasti vzorků byly zality do epoxidové pryskyřice při laboratorní teplotě a dále byly pomocí automatické brusky Tegamin-25 vybroušeny a vyleštěny. Pro broušení byl využit SiC brusný papír o zrnitosti 320, 600 a 1200 a kompozitní kotouč pro jemné broušení s velikostí zrna 9 μm . Pro proces leštění byly použity leštící kotouče s krátkým syntetickým vláknem, na které byla aplikovaná diamantová pasta. Postupně byly použity pasty maximální velikostí zrn 3 μm , 1 μm a 0,25 μm . Při broušení i leštění se využíval k oplachu vzorku a ke smáčení vzorku iso-propanol. Voda a běžná smáčedla na bázi ethanolu nemohla být použita kvůli reaktivitě hořčíku, aby nedocházelo k oxidaci vzorků. U vyleštěných vzorků byla pozorována mikrostruktura na světelném mikroskopu Zeiss Axio Observed Z1M při zvětšení objektivu 25 \times až 500 \times . Vzhledem k homogennímu rozložení částic hydroxyapatitu byly snímky pořízeny ze středové oblasti vzorku.

Na připraveném vzorku ve tvaru kvádru o rozměrech 4 \times 4 \times 18 mm, který byl odebrán ze středové oblasti vylisované tablety, byla provedena ohybová zkouška podle normy ČSN EN ISO 7438 [43]. Pro měření bylo využito univerzálního trhacího přístroje Zwick Z020, kde vzdálenost podpěr byla 16 mm a poloměr trnu a podpěr byl 2,5 mm. Pro fraktografické hodnocení lomové plochy byla využita elektronová mikroskopie.

4.2 Základní materiál

4.2.1 Charakterizace základního materiálu Mg

Kovový prášek byl dodaný společností Goodfellow Cambridge Limited s garantovanou čistotou 99,8 % a velikostí částic 50 μm , který byl připraven mechanicky mletím. Charakterizace základního prášku určená pomocí SEM ukázala, že prášek byl tvořen částicemi kulovými, ale také se objevovaly částice nepravidelného tyčinkovitého tvaru, obr. 4.1. Velikost jednotlivých částic nepřesahovala 50 μm . Chemické složení základního prášku zjištěné pomocí metody EDS je uvedeno v tab. 4.1. Z chemické analýzy vyplynulo, že Mg prášek obsahoval kolem 6 % kyslíku.



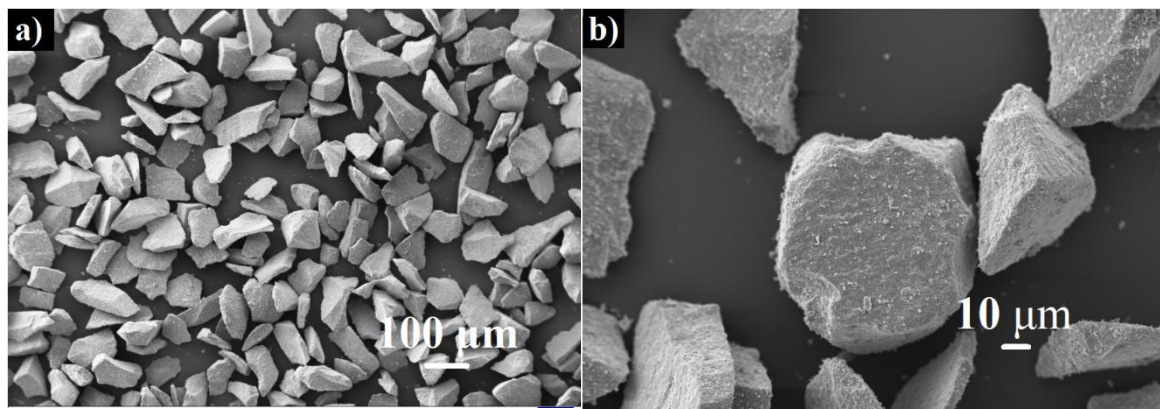
Obr. 4.1. Částice Mg prášku, SEM (a), detail částice Mg (b)

Tab. 4.1 Chemické složení Mg prášku

Prvek	Mg	O
hm %	94 \pm 2	6 \pm 2
at %	91 \pm 3	9 \pm 3

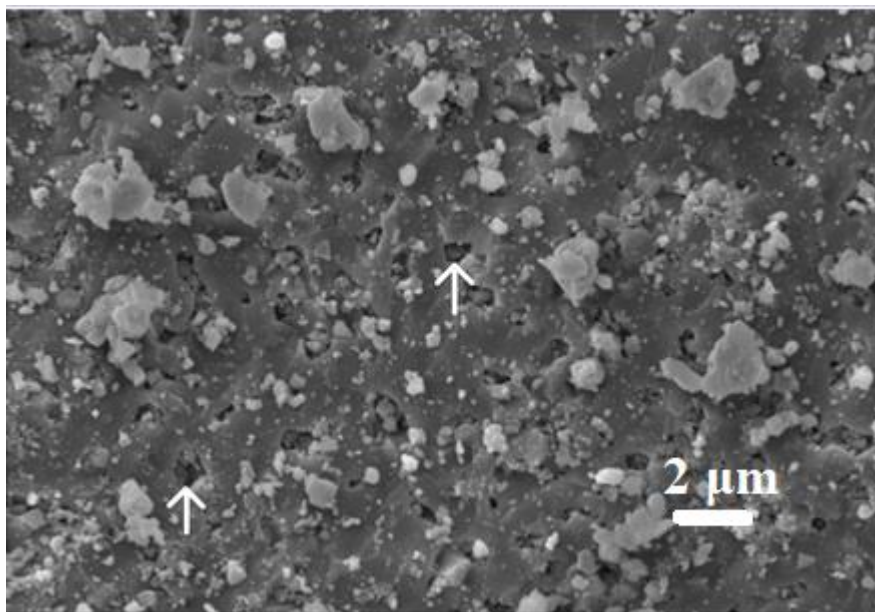
4.2.2 Charakterizace základního materiálu HAp

HAp částice byly nepravidelného tvaru se značnou distribucí velikostí částic. Nejčastěji vyskytované částice dosahovaly velikosti přibližně 120 μm – obr. 4.2.



Obr. 4.2 Částice HAp prášku, SEM (a), detail částice HAp (b)

Ze snímků elektronového mikroskopu je také patrné, že HAp částice mají výrazně porézní strukturu – obr. 4.3.



Obr. 4.3 Detail povrchu HAp částice, šipky ukazují na póry ve struktuře HAp částic

4.3 Příprava experimentálního materiálu

Pomocí míchacího zařízení, navrženého pro tento experiment byly připraveny směsi Mg s 10, 20, 30 a 40 hm. % HAp. Jako první došlo k naplnění míchací nádoby Mg práškem, do kerého se postupně přidávala vždy čtvrtina hmotnosti HAp prášku. Po přidání HAp prášku byla směs míchána po dobu 15 minut, rychlostí 100 ot/min. Celková doba míchání byla 60 minut a v jednotlivých krocích byl měněn směr otáčení. S prášky Mg a HAp se manipulovalo výhradně v inertní atmosféře dusíku uvnitř rukavicového boxu, kde došlo i k naplnění lisovnic. Povrch lisovnice i pístů byl nauhličen, z důvodu zabránění přilnutí základního materiálu na povrch lisovacího přípravku. Naplněná a nauhličená lisovnice byla umístěna do pece na univerzální trhací stroj Zwick Z250 Allround-Line, kde probíhalo samotné lisování při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa po dobu 1 hodiny. Prášky byly lisovány obousměrně v duté válcové lisovnici s vnitřním průměrem 20 mm. Výsledkem lisování byly tablety ve formě válce o průměru 20 mm a výšce cca 5 mm. Přehled připravených vzorků a podmínky lisování jsou uvedeny v tab. 4.2.

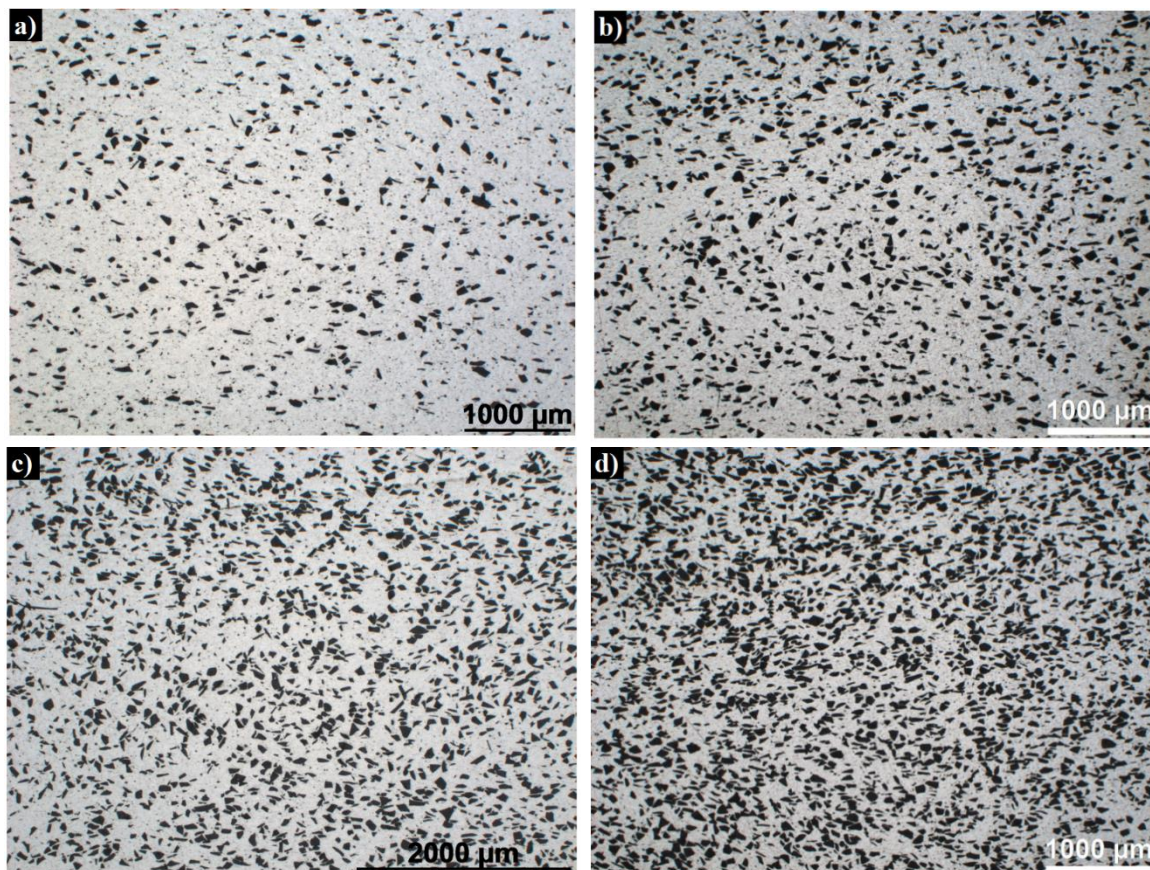
Tab. 4.2 Podmínky lisování experimentálního materiálu

Experimentální materiál	Obsah HAp [hm. %]	Podmínky lisování	
		Teplota [°C]	Tlak [MPa]
Mg/10HAp	10 %	400	500
Mg/20HAp	20 %		
Mg/30HAp	30 %		
Mg/40HAp	40 %		

4.4 Struktura a vlastnosti experimentálního materiálu

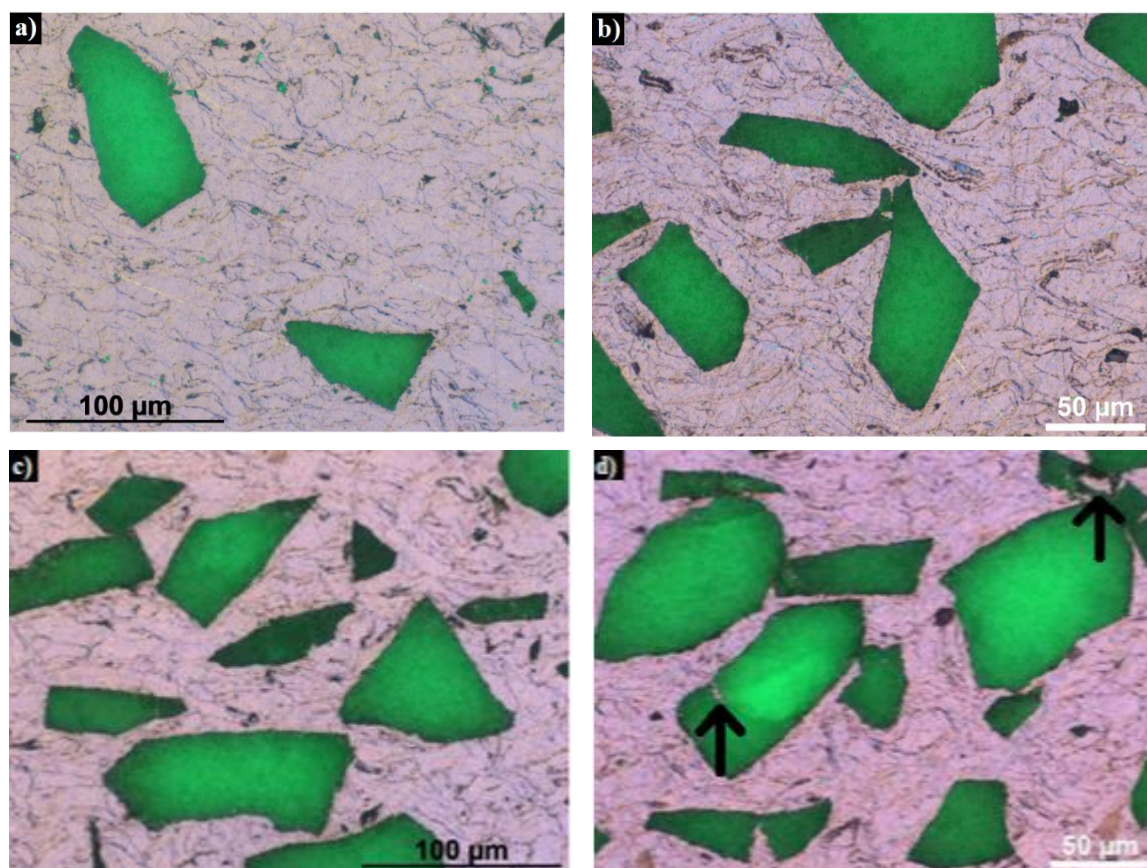
4.4.1 Struktura binárních materiálů Mg - HAp

Na obr. 4.4 jsou přehledové snímky směsí Mg s 10, 20, 30 a 40 hm. % HAp připravené lisováním při 500 MPa a 400 °C. Ze snímků je patrné homogenní rozložení HAp částic v matrici hořčíku. Aglomerace HAp částic nebyla zaznamenána ani v jednom případě.



Obr. 4.4 Mikrostruktura experimentálního materiálu a) Mg/10HAp b) Mg/20HAp
c) Mg/30HAp d) Mg/40HAp

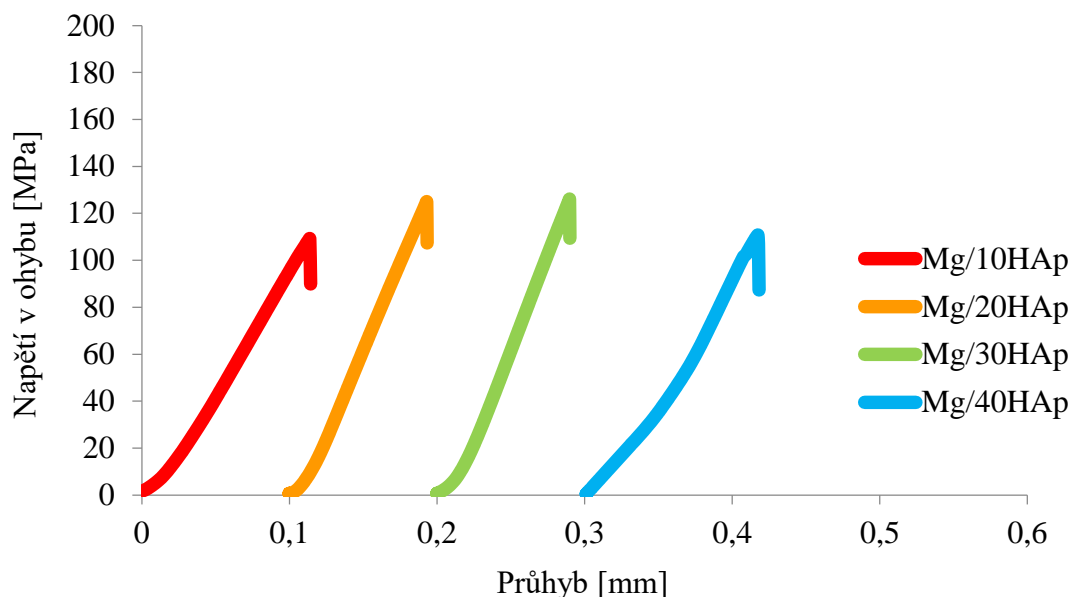
Na obr. 4.5 jsou snímky ze světelného mikroskopu pořízené v režimu polarizovaného světla. Z obrázků je patrné, že zatímco částice HAp si ponechaly svůj původní tvar, částice Mg se výrazně deformovaly. Navíc se zvyšujícím se obsahem HAp se plastické deformace Mg prášku zvýšila, zejména v blízkém okolí HAp částic. Částice hydroxyapatitu jsou těsně obklopeny Mg, který se vyskytuje i v obtížně přístupných místech částic HAp (obr. 4.7d, černá šipka), což svědčí o výrazné plastické deformaci Mg částic. Póry se ve struktuře kompozitů vyskytují pouze ojediněle.



Obr. 4.5 Mikrostruktura experimentálního materiálu v polarizovaném světle - detail
a) Mg/10HAp b) Mg/20HAp c) Mg/30HAp d) Mg/40HAp

4.4.2 Mechanické vlastnosti materiálů

Mechanické vlastnosti byly posuzovány z hlediska 3 – bodového ohybu. Záznam z měření je na obr. 4.6. Průběh křivek, získaný ze závislosti napětí na průhybu má u všech vzorků lineární charakter.



Obr. 4.6 Ohybová křivka vzorků Mg-HAp lisovaných při teplotě 400 °C tlaku 500 MPa

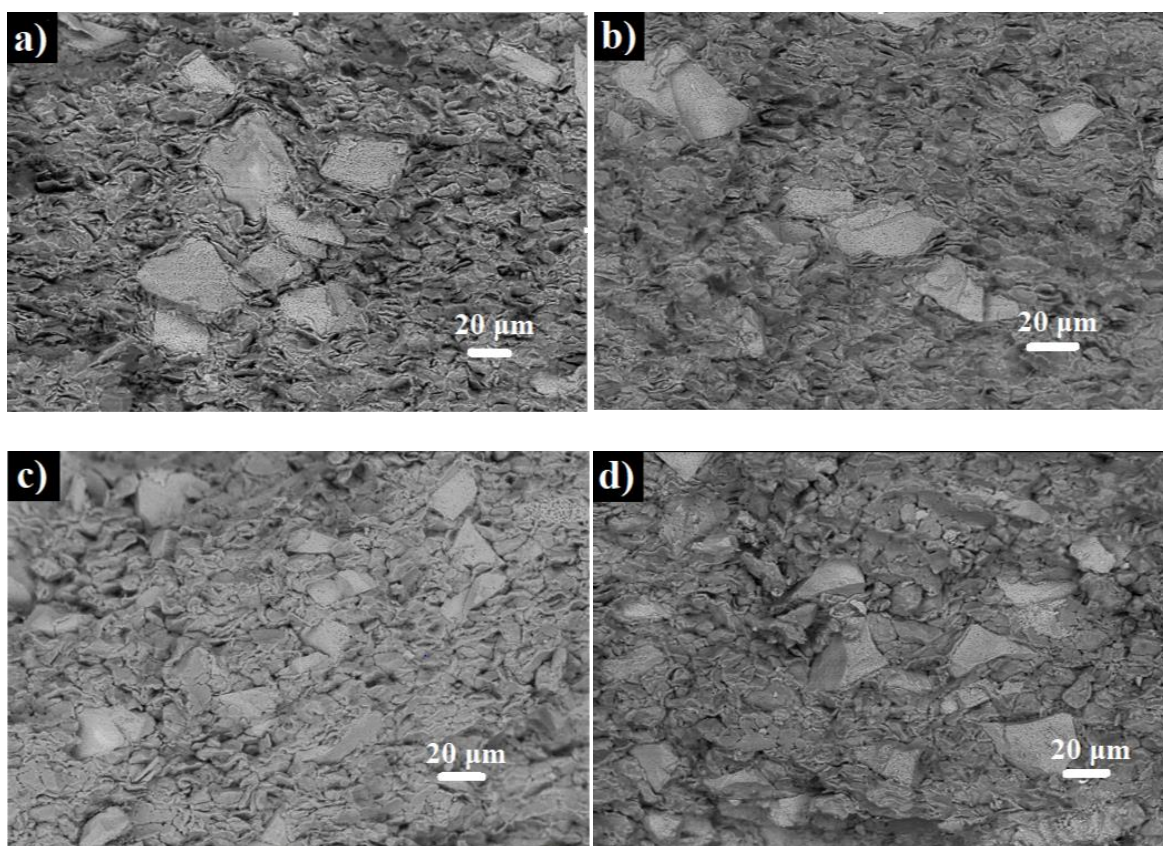
V tab. 4.2 jsou zaznamenány výsledky z měření pevnosti v ohybu a maximálního průhybu vzorku při namáhání v ohybu. Hodnoty pevnosti v ohybu se pohybovaly od 109 do 126 MPa a hodnoty průhybu od 0,09 – 0,12 mm. Z výsledků vyplývá, že zvyšování obsahu HAp v matrici Mg nemá na chování materiálu při namáhání v ohybu negativní vliv, stejně tak i hodnoty průhybu se neliší a v rámci chyby měření jsou srovnatelné. Naměřené hodnoty průhybu a lineární charakter ohybové křivky vypovídají o nízké houževnatosti materiálu.

Tab. 4.2 Výsledky 3 - bodového ohybu experimentálních materiálů Mg-HAp

Vzorek	Pevnost v ohybu R_{mo} [MPa]	Průhyb y_{max} [mm]
Mg/10HAp	109	0,11
Mg/20HAp	125	0,09
Mg/30HAP	126	0,09
Mg/40HAp	111	0,12

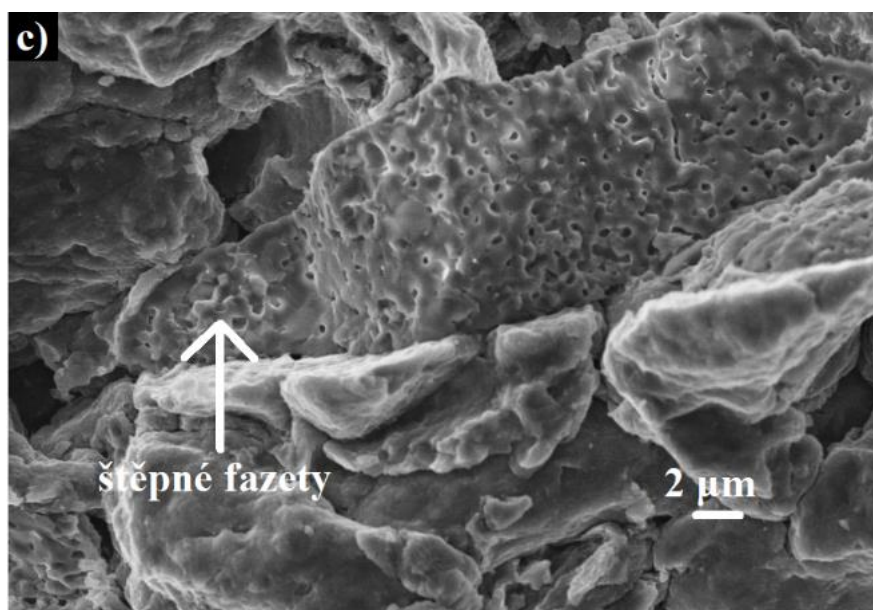
4.4.3. Fraktografické hodnocení

Lomové plochy získané z ohybové zkoušky byly použity ke studii vlastností nově vzniklého povrchu. Snímky lomových ploch experimentálních materiálů z fraktografického hodnocení jsou na obr. 4.7. Vzhled lomových ploch a charakter lomu jednotlivých prvků struktury se mezi jednotlivými materiály neliší v závislosti na obsahu HAp. Charakter lomu Mg částic je od lomu HAp výrazně rozdílný. Zatímco v případě hořčíku se jedná převážně o interkrystalický s podílem transkrystalického lomu, v případě HAp je lom transkrystalický štěpný.



Obr. 4.7 Lomové plochy experimentálních vzorků a) Mg/10HAp b) Mg/20HAp
c) Mg/30HAp d) Mg/40HAp

Na obr. 4.8 je znázorněn detail lomové plochy jednoho z připravených vzorků. Z obrázku je patrný štěpný lom částice HAp, na kterém jsou viditelné štěpné fazety.



Obr. 4.8 Detail lomové plochy experimentálního materiálu Mg/30HAp

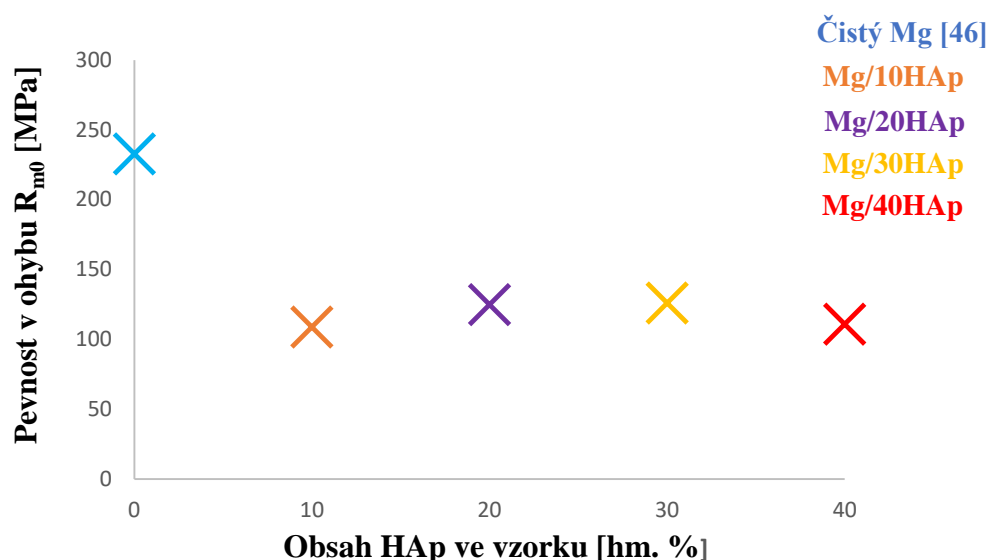
5. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Pomocí SEM byla hodnocena velikost a tvar částic Mg a HAp prášků. Oba prášky vykazovaly širokou distribuci velikostí částic. V případě hořčíku se velikosti pohybovaly od 10 μm do 50 μm , což odpovídalo velikosti částic prášku deklarované dodavatelem. Na povrchu prášku Mg se vyskytovala tenká vrstva oxidu, která pravděpodobně vznikla řízenou oxidací prášku. V případě HAp prášku dosahovaly největší částice 120 μm , byly pórovité, nepravidelného tvaru.

Experimentální materiál byl připraven pomocí speciálního míchacího zařízení, navrženého k tomuto účelu. K Mg prášku umístěnému v míchací nádobě byl postupně přidáván prášek HAp, rozdělený na čtyři části. Po každém přidání HAp prášku byla směs míchána po dobu 15 min při rychlosti 100 ot/min. V průběhu míchání směsi se v míchací nádobě udržovala inertní atmosféra. Struktura materiálů připravených promísením, ukázala homogenní rozložení HAp částic v matrici Mg, bez výskytu konglomerátů HAp částic, zatímco míchání v kulových mlýnech vedlo k aglomeraci HAp částic [44]. Způsob přípravy experimentálního materiálu tedy ovlivňuje výsledné vlastnosti.

Z hodnocení mikrostruktury vyplynulo, že se Mg částice plasticky deformovaly ve všech připravených vzorcích, zatímco HAp částice si zachovávaly svůj původní tvar. U čistého hořčíku lisovaného za stejných podmínek došlo také k plastické deformaci [45], která byla srovnatelná s připraveným kompozitem obsahujícím 10 hm. % HAp. Dalším zvyšováním obsahu HAp se zvětšovala plastická deformace hořčíkových částic, a to hlavně v blízkosti částic HAp.

U připravených vzorků byla hodnocena pevnost v ohybu a maximální průhyb před porušením. Naměřené hodnoty pevností v ohybu si byly u všech připravených kompozitů velice blízké, pohybovaly se v rozmezí od 109 do 126 MPa. Čistý hořčík připravený za stejných podmínek dosahoval hodnoty pevnosti v ohybu okolo 230 MPa – obr. 4.9 [46]. V porovnání s čistým Mg zpracovaným za stejných podmínek došlo tedy k výraznému snížení pevnosti cca o 50 %. Snížení pevnosti oproti čistému Mg bylo u všech materiálů připravených ze směsí Mg-HAp přibližně stejné. Přestože nedošlo k difuznímu spojení mezi HAp a Mg částicemi, tak zvyšující se množství HAp v matrici Mg nemělo signifikantní vliv na pevnost v ohybu. Ze snímků pořízených pomocí světelného mikroskopu bylo zjištěno, že HAp částice v hořčíkové matrici vedou k výraznější plastické deformaci Mg částic, a proto se pevnost v ohybu se zvyšujícím se obsahem HAp nezhoršuje. Hodnota průhybu naměřená pro čistý hořčík byla 0,23 mm [45], a pro kompozity Mg-HAp se pohybovala v rozmezí od 0,09 – 0,12 mm z čehož vyplývá, že s klesající pevností v ohybu se snižuje i průhyb přibližně na 50 %. S poklesem průhybu dochází i ke snížení houževnatosti připraveného materiálu.



Obr. 4.9 Výsledky měření pevností v ohybu pro čistý Mg [46]
a kompozity s různým obsahem HAp ve vzorku

Ze snímků fraktografie bylo zjištěno, že u všech připravených kompozitů se na lomové ploše vyskytoval podobný lom, bez ohledu na množství HAp v matrici hořčíku. U Mg částic byl pozorován lom interkrystalický, který převládal nad lomem trankrystalickým, zatímco na lomové ploše HAp se vyskytoval lom štěpný trankrystalický. U čistého hořčíku, připraveného za stejných podmínek se na lomové ploše vyskytoval lom štěpný interkrystalický s částečným podílem lomu trankrystalického [46]. Mezi jednotlivými částicemi Mg dochází k difuznímu spojení částic, zatímco Mg částice s HAp částicemi se difuzně nespojují. Hap částice jsou pouze mechanicky uzamčeny v matrici Mg, a proto dochází ke zhoršení spojení mezi jednotlivými částicemi.

6. ZÁVĚRY

Kombinací kovového materiálu s materiálem keramickým lze připravit biokompozit s dobrými mechanickými vlastnostmi a homogenní strukturou. Na jedné straně kovový materiál – Mg dodává výslednému materiálu dobré mechanické vlastnosti a na druhé straně keramický materiál – HAp může díky své bioaktivitě tvořit chemické vazby s kostní tkání.

Pomocí práškové metalurgie byl z prášků Mg a HAp připraven experimentální materiál, kde obsah HAp v matrici hořčíku byl stanoven na 10, 20, 30 a 40 hm. %. Prášky byly lisovány za tepla při teplotě 400 °C a tlaku 500 MPa. U připravených materiálů byla pozorována mikrostruktura a s ní související vlastnosti. Mechanické vlastnosti byly posuzovány na základě zkoušky 3 – bodovým ohybem a pro vyhodnocení fraktografie se využila elektronová mikroskopie.

Mikrostruktura připravených kompozitů měla ve všech čtyřech případech stejný charakter. HAp částice byly rovnoměrně rozloženy v kovové matrici a ani se zvyšujícím se množstvím HAp nedocházelo k tvorbě aglomerátů.

Snímky ze světelného mikroskopu ukázaly, že samotné HAp částice si ponechaly původní tvar, zatímco Mg částice se výrazně plasticky deformovaly. Deformace Mg částic byla přímo úměrná zvyšujícímu se množství HAp částic v matrici Mg.

Naměřené hodnoty pevnosti v ohybu se pohybovaly od 109 do 126 MPa a hodnoty průhybu od 0,09 do 0,12 mm. Nejvyššího zvýšení pevnosti v ohybu bylo dosaženo zvýšením obsahu HAp z 10 hm. % na 20 hm. %, kdy pevnost v ohybu vzrostla ze 109 MPa na 125 MPa. Dalším zvýšením obsahu HAp ve vzorku se pevnost v ohybu nezvyšovala.

U všech připravených vzorků se na lomové ploše Mg vyskytoval převážně lom interkrystalický s malým podílem lomu tranokrystalického a u HAp částic byl zaznamenán lom štěpný tranokrystalický. Lomové plochy připravených vzorků se od sebe výrazně nelišily, stejně tak i naměřené hodnoty maximálního průhybu si byly velice blízké.

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Chemické listy: Hořčík – kov pro medicínu i pro skladování vodíku*. 2011, (105). ISSN 0009-2770.
- [2] STAIGER, Mark P., Alexis M. PIETAK, Jerawala HUADMAI a George DIAS. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials* [online]. 2006, 27(9), 1728-1734 [cit. 2019-01-18]. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.10.003. ISSN 01429612. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961205009014>
- [3] Jandt, K.D.: Evolutions, revolutions and trends in biomaterials science - A perspective, *Advanced Engineering Materials*, 2007, vol. 9, pp. 1035-1050
- [4] Mann, S., (Ed.): *Biomimetic Materials Chemistry*, 1996, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, p.400.]
- [5] WOPENKA, Brigitte a Jill D. PASTERIS. A mineralogical perspective on the apatite in bone. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2005, 25(2), 131-143 [cit. 2019-01-21]. DOI: 10.1016/j.msec.2005.01.008. ISSN 09284931. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493105000135>
- [6] LEGEROS, R Z a J P LEGEROS. Hydroxyapatite. *Bioceramics and their Clinical Applications* [online]. Elsevier, 2008, 2008, 367-394 [cit. 2019-01-23]. DOI: 10.1533/9781845694227.2.367. ISBN 9781845692049. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845692049500168>
- [7] Vallet-Regí, M.: Evolution of bioceramics within the field of biomaterials, *Comptes Rendus Chimie*, 2010, vol. 13, issue 1, pp. 174-185
- [8] UPADHYAYA, G. *Powder metallurgy technology*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002, 160 p
- [9] Ateam.zcu.cz [online]. 2011 [cit. 2018-01-03]. *Prášková metalurgie*. Dostupné z WWW: http://www.ateam.zcu.cz/praskova_metalurgie.pdf
- [10] SKOTNICOVÁ, Kateřina. *Prášková metalurgie: studijní opory: učební text, scénáře, testy*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3378-1
- [11] BEDDOES, J. a M. J. BIBBY. *Principles of metal manufacturing processes*. London: Arnold, 1999. ISBN 04-703-5241-8
- [12] HOVORKA, František. *Technologie chemických látek*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2005. ISBN 80-708-0588-9

- [13] KHADKA, Prakash, Jieun RO, Hyeongmin KIM, et al. Pharmaceutical particle technologies: An approach to improve drug solubility, dissolution and bioavailability. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 2014, **9**(6), 304-316 [cit. 2019-01-21]. DOI: 10.1016/j.ajps.2014.05.005. ISSN 18180876. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1818087614000348>
- [14] WEN, Yu a Dehong XIA. Influence of thermal process on particle size distribution of ultrafine magnesium powder prepared by inert gas condensation method. *Powder Technology* [online]. 2015, 286, 16-21 [cit. 2019-01-21]. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.08.001. ISSN 00325910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591015300024>
- [15] KIT: Karlsruhe Institute of Technology [online]. Germany: Karlsruhe Institute of Technology, 2015 [cit. 2018-12-04]. Dostupné z: <http://www.kit.edu>
- [16] SH Experiments and Thoughts of a fluffy guy: INERT GAS CONDENSATION METHOD [online]. NANO TECH: 2012 [cit. 2018-12-01]. Dostupné z: https://shellzero.wordpress.com/2012/05/14/inert-gas-condensation-method/?fbclid=IwAR1jxehsV0M8Iy5PmZ6YYmIaSCD-maRFARzbNWy_c9XWTP413MM6uy86z1c
- [17] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* [online]. 2001, 46(1-2), 1-184 [cit. 2018-12-01]. DOI: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9. ISSN 00796425
- [18] CHARACTERIZATION OF POWDER PARTICLE MORPHOLOGY. *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng* [online]. 2001, **7**(1), 22-34 [cit. 2018-12-15]. Dostupné z: http://www.kirj.ee/public/va_te/t50-1-2.pdf
- [19] NARASIMHAN, K.S. a M.O.H. AMUDA. Powder Characterization. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* [online]. Elsevier, 2017, 2017 [cit. 2019-01-21]. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.10141-9. ISBN 9780128035818. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128035818101419>
- [20] KRAUS, Václav. *Tepelné zpracování a slinování*. 3. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2013. ISBN 978-80-2610-260-1
- [21] KHOEI, Amir R. APPLICATION OF CAP PLASTICITY MODELS. *Computational Plasticity in Powder Forming Processes* [online]. Elsevier, 2005, 2005, 128-174 [cit. 2019-01-21]. DOI: 10.1016/B978-008044636-3/50005-5. ISBN 9780080446363. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080446363500055>
- [22] *Ceramic Industry: Hot and Cold Isostatic Pressing of Ceramics*. 2016, 1

- [23] *The Handbook for engineers and designer. Reference book for technical ceramics!*. 4. Německo: Verlag Hans Carl, 2004. ISBN 3-924158-77-0
- [24] FRANCIS, Lorraine F. Powder Processes. *Materials Processing* [online]. Elsevier, 2016, 2016, 343-414 [cit. 2019-01-21]. DOI: 10.1016/B978-0-12-385132-1.00005-7. ISBN 9780123851321. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123851321000057>
- [25] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-720-4248-3
- [26] *Paul Scherrer Institute* [online]. 2017 [cit. 2018-11-21]. Dostupné z: <https://www.psi.ch/>
- [27] DRÁPALA, Jaromír. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs: Magnesium, its alloys and Mg-admixture binary systems*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2004. ISBN 80-248-0579-0
- [28] BENEŠ, Antonín, František DRASTÍK, Zdeněk HOSTINSKÝ, Jaroslav KOUTSKÝ a Josef NĚMEC. *Nauka a kovech*. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1974. ISBN 04-403-74
- [29] ASHTON, Patrick J., Tea-Sung JUN, Zhen ZHANG, T. Benjamin BRITTON, Annette M. HARTE, Sean B. LEEN a Fionn P.E. DUNNE. The effect of the beta phase on the micromechanical response of dual-phase titanium alloys: A review. *International Journal of Fatigue* [online]. 2017, 100(9), 377-387 [cit. 2019-01-18]. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2017.03.020. ISSN 01421123. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014211231730138X>
- [30] HAIDER, Adnan, Sajjad HAIDER, Sung Soo HAN a Inn-Kyu KANG. Recent advances in the synthesis, functionalization and biomedical applications of hydroxyapatite: a review. *RSC Advances* [online]. 2017, [1903-], 7(13), 7442-7458 [cit. 2019-01-18]. DOI: 10.1039/C6RA26124H. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA26124H>
- [31] PALOU, Martin, et al. *Spoločná budúcnosť chémie a biológie* [online]. Vyd.1. Bratislava: STU Bratislava, 2006 [cit. 2018-11-24]. ISBN 80-227-2456-4
- [32] MAJLING, Ján a Gustav PLESCH. *Technológia špeciálnych anorganických materiálov*. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2002. Edícia skript. ISBN 80 227-1734-7
- [33] PARK, Joon Bu. *Bioceramics: properties, characterizations, and applications*. New York: Springer, c2008. ISBN 978-0-387-09544-8

- [34] *Biomaterials* [online]. 2006, **27**(9) [cit. 2019-01-18]. ISSN 01429612. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961205009014>
- [35] GU, Xue-Nan a Yu-Feng ZHENG. A review on magnesium alloys as biodegradable materials. *Frontiers of Materials Science in China* [online]. 2010, **4**(2), 111-115 [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1007/s11706-010-0024-1. ISSN 1673-7377. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11706-010-0024-1>
- [36] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0600-1.
- [37] IWAOKA, Taku a Mitsuru NAKAMURA. Effect of Compaction Temperature on Sinterability of Magnesium and Aluminum Powder Mixtures by Warm Compaction Method. *MATERIALS TRANSACTIONS* [online]. 2011, **52**(5), 943-947 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.2320/matertrans.L-MZ201129. ISSN 1345-9678. Dostupné z: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/52/5/52_L-MZ201129/_article
- [38] HALOUANI, R., D. BERNACHE-ASSOLANT, E. CHAMPION a A. ABABOU. Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [online]. 1994, **5**(8), 563-568 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1007/BF00124890. ISSN 0957-4530. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00124890>
- [39] WOLFF, Martin, Thomas EBEL, Michael DAHMS a A. ABABOU. Sintering of Magnesium. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2010, **12**(9), 829-836 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1002/adem.201000038. ISSN 14381656. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adem.201000038>
- [40] MUHAMMAD, Wan Nur Azrina Wan, Zainuddin SAJURI, Yoshiharu MUTOH a Yukio MIYASHITA. Microstructure and mechanical properties of magnesium composites prepared by spark plasma sintering technology. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2011, **509**(20), 6021-6029 [cit. 2019-02-12]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.153. ISSN 09258388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838811005330>
- [41] XIONG, Guangyao, Yanjiao NIE, Dehui JI, et al. Characterization of biomedical hydroxyapatite/magnesium composites prepared by powder metallurgy assisted with microwave sintering. *Current Applied Physics* [online]. 2016, **16**(8), 830-836 [cit. 2019-01-22]. DOI: 10.1016/j.cap.2016.05.004. ISSN 15671739. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1567173916301171>.

- [42] WITTE, Frank, Frank FEYERABEND, Petra MAIER, Jens FISCHER, Michael STÖRMER, Carsten BLAWERT, Wolfgang DIETZEL a Norbert HORT. Biodegradable magnesium–hydroxyapatite metal matrix composites. *Biomaterials* [online]. 2007, **28**(13), 2163-2174 [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.12.027. ISSN 01429612. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961207000221>

- [43] Materials-research. Centrum materiálového výzkumu [online]. Brno, 2010 [cit. 2019 03-11]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cs/>

- [44] GU, Xuenan, Weirui ZHOU, Yufeng ZHENG, Limin DONG, Yulin XI a Donglang CHAI. Microstructure, mechanical property, bio-corrosion and cytotoxicity evaluations of Mg/HA composites. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2010, **30**(6), 827-832 [cit. 2019-04-23]. DOI: 10.1016/j.msec.2010.03.016. ISSN 09284931. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493110000767>

- [45] BŘEZINA, M. Příprava a charakterizace porézních materiálů na bázi hořčíku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 131 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

- [46] BŘEZINA Matěj, Jozef MINDA, Pavel DOLEŽAL, Michaela KRYSTÝNOVÁ, Stanislava FINTOVÁ, Josef ZAPLETAL, Jaromír WASSERBAUER a Petr PTÁČEK. Characterization of Powder Metallurgy Processed Pure Magnesium Materials for Biomedical Applications. *Metals* [online]. 2011, 2017, (461) [cit. 2019-03-27]. DOI: 10.3390/met7110461. ISSN 2075-4701. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2075-4701/7/11/461>

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

SPS	Spark plasma sintering
HCP	Hexagonal close packing
FCC	Face centered cubic
HAp	Hydroxyapatit
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
EDS	Energetický disperzní rentgenový spektrometr
R_{m0}	Mez pevnosti v ohybu [MPa]
y_{max}	Průhyb vzorku [mm]